

**Reaktive Zwischenstufen
in der Photo- und Thermochemie
arylsubstituierter Bicyclo [3.1.0] hexenone
und Cyclohexadienone**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der
Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von
Wolfgang Dannenberg
aus Goslar/Harz

Marburg 1975



**Reaktive Zwischenstufen
in der Photo- und Thermochemie
arylsubstituierter Bicyclo[3.1.0]hexenone
und Cyclohexadienone**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der
Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von
Wolfgang Dannenberg
aus Goslar/Harz

Marburg 1975

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg

Von dem Fachbereich Chemie der Philipps-Universität

Marburg/Lahn als Dissertation angenommen

am: 16.6.1975

Tag der mündlichen Prüfung: 25.6.1975

Berichterstatter: Professor Dr. Hartig Perst

Mitberichterstatter: Professor Dr. Günther Maier

Für B.

Digitized by the Internet Archive
in 2026



Inhaltsverzeichnis

	Seite
Theoretischer Teil	
1. Einleitung	1
2. Synthese von Bicyclo[3.1.0]hexenonen	7
2.1. Synthese arylierter Bicyclo[3.1.0]hexenone aus 2,5-Cyclohexadienonen	7
2.2. Synthese arylierter Bicyclo[3.1.0]hexenone aus 2,4-Cyclohexadienonen	11
3. Strukturermittlung von Bicyclo[3.1.0]hexenonen	13
4. Reaktive Zwischenstufen im thermischen und photochemischen Umlagerungsmechanismus di- und triarylsubstituierter Bicyclohexenone	22
4.1. Thermische Umlagerungsmechanismen	22
4.1.1. Thermische Bindungsspaltung der Bicyclohexenone	24
4.1.2. Vergleichende kinetische Untersuchungen; Folgereaktionen	28
4.2. Photochemische Umlagerungsmechanismen	35
4.2.1. Umlagerung über Keten-Zwischenstufen	38
4.2.2. Umlagerung über ketonisierte Phenole	44
4.3. Korrelation von Strukturmerkmalen und Reaktionsweise der Bicyclohexenone	57
5. Reaktive Zwischenstufen im photochemischen Umlagerungsmechanismus mono-, di- und tri- arylsubstituierter 2,4-Cyclohexadienone	61
5.1. Alternative Mechanismen	61
5.2. Photochemisches und thermisches Verhalten arylierter Keten-Zwischenstufen	65
5.2.1. Grenzen der Bicyclisierung	74

5.3.	Ketenabfangprodukte; Strukturermittlung	80
5.4.	2,4-Cyclohexadienon als Zwischenstufe einer <u>endo-exo</u> -Bicyclohexenon-Isomerisierung	93
6.	Zusammenfassung	98

Experimenteller Teil

1.	Vorbemerkungen	102
2.	Darstellung von Chinolderivaten	103
2.1.	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von <u>14</u> , <u>44</u> , <u>47</u> , <u>120</u> und <u>122</u>	103
2.2.	Vorschrift zur Darstellung von <u>39</u>	106
2.3.	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von <u>67</u> und <u>121</u>	106
2.4.	Vorschrift zur Darstellung von <u>23</u>	108
3.	Reduktion der o-Chinolderivate zu Phenolen	108
4.	Darstellung von Bicyclohexenonen	109
4.1.	Vorschrift zur Darstellung von <u>45B</u> und <u>48B</u>	109
4.2.	Vorschrift zur Darstellung von <u>12A</u> , <u>12B</u> und <u>28A</u> , <u>28B</u>	110
4.3.	Vorschrift zur Darstellung von <u>38A</u> und <u>40A</u>	112
4.4.	Vorschrift zur Darstellung von <u>38B</u> und <u>40B</u>	113
4.5.	Vorschrift zur Darstellung von <u>32A</u>	114
5.	Hydrierung von Bicyclohexenonen	116
6.	Tabelle 22: ¹ H-NMR-Daten bereits beschriebener Acetoxy-Verbindungen	118
7.	Thermolyse von Bicyclohexenonen in inertem Lösungsmittel	119
8.	Kinetische Messung der Thermolyse von Bicyclohexenonen	119

9.	Thermische Folgereaktionen	120
9.1.	Thermolyse von o-Chinolderivaten in inertem Lösungsmittel	120
9.2.	Thermisches Gleichgewicht zwischen den o-Chinolacetaten <u>14</u> und <u>47</u>	121
9.3.	Lösungsmittelfreie Thermolyse von o-Chinolacetat <u>14</u>	121
10.	Thermolyse von Bicyclohexenonen in Methanol	123
10.1.	Thermische Beständigkeit von <u>61b</u> in Methanol	123
11.	Thermolyse von Bicyclohexenonen in Dimethylaminlösung	124
12.	Photolyse von Bicyclohexenonen (Zwischenstufen-Nachweise bei tiefer Temperatur in inertem Lösungsmittel)	125
13.	Belichtung von Bicyclohexenonen in Benzol	127
13.1.	Vorschrift zur Darstellung von 3,6-Diphenylbrenzcatechin <u>105</u> aus <u>98</u>	129
13.2.	Vorschrift zur Darstellung von 2-Methoxy-4,7-diphenyl-1,3-benzodioxol <u>106</u> aus <u>105</u>	129
13.3.	Diacetate aus Triphenyl-Folgeprodukten	130
13.4.	Bestimmung des Isomerisierungsgleichgewichts von <u>8</u> und <u>9</u>	131
14.	Belichtung von Bicyclohexenonen in Dioxan/HCl	131
14.1.	Vorschrift zur Oxidation von <u>70</u> und <u>96</u> zu p-Benzochinonen	134
15.	Belichtung von Bicyclohexenonen in Lösungsmitteln verschiedener Polarität	135
15.1.	Tabelle 23: Zusammensetzung des Belichtungsgemisches von Bicyclo[3.1.0]hexenonen in Lösungsmitteln verschiedener Polarität	136

15.2.	Vorschrift zur Isolierung und Ätherspaltung von <u>85</u>	136
16.	Belichtung von Bicyclohexenonen in Anwesenheit von Dimethylamin	137
17.	Belichtung von o-Chinolderivaten (Zwischenstufen-Nachweise bei tiefer Temperatur in inertem Lösungsmittel)	138
17.1.	Keten-Abfangreaktionen mit Methanol bei -78°C	141
18.	Belichtung von o-Chinolderivaten in Methanol	141
19.	Zeitliche Verfolgung der Photolyse von Bicyclohexenonen und o-Chinolderivaten in Methanol	143
20.	Belichtung von o-Chinolderivaten in Gegenwart von Dimethylamin	145
21.	Belichtung von primär gebildeten Estern und Amiden	146
22.	Belichtung von o-Chinolderivaten in Trifluor- äthanol	147
23.	Spektroskopische Verfolgung der <u>endo-exo</u> - Bicyclus-Isomerisierung von <u>40A</u> zu <u>40B</u>	148
24.	Zeitliche Verfolgung der photochemischen Umlagerung von Cyclohexadienonen und Bicyclohexenonen in Benzol- d_6	149
25.	Anwendung von Shift-Reagenz $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ bei Amid-Isomerengemischen	151
	Literaturverzeichnis	152
	Spektrenanhang	158

Hinweis:

In dieser Arbeit sind die Formeln durchlaufend mit doppelt unterstrichenen arabischen Zahlen bezeichnet.

Hochgestellte arabische Ziffern verweisen auf das Literaturverzeichnis am Ende der Arbeit.

In den Formelbildern ist ein unsubstituierter Phenylkern mit $\emptyset$, die Äthyl-, i-Propyl- und t-Butylgruppe mit den Zeichen

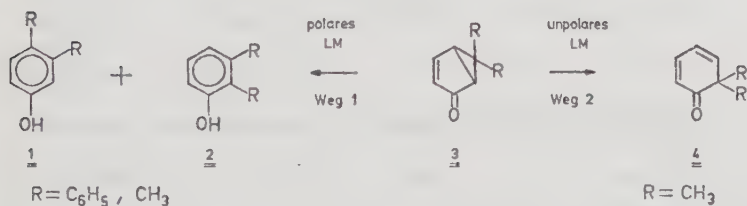
 und  abgekürzt.

Theoretischer Teil

1. Einleitung

In der Literatur werden zwei grundsätzlich verschiedene Mechanismen der photochemischen Dreiringöffnung an Bicyclo[3.1.0]-hexenonen diskutiert. Verbindungen vom Typ 3 lagern sich bei UV-Belichtung im polaren Medium (z.B. Tetrahydrofuran/Wasser) über zentralen Bindungsbruch und anschließende Substituentenwanderung zu Phenolen 1 und 2 um (Weg 1, sog. Typ-B-Mechanismus nach Zimmerman) ¹⁻⁴⁾.

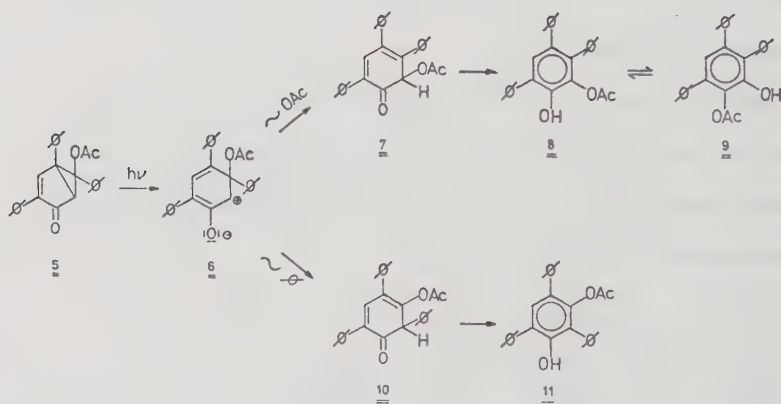
Bekannt ist auch die photochemische Isomerisierung unter unpolaren Bedingungen (Cyclohexan, Gasphase), bei der man aus 3 unter Gerüstumlagerung via lateralen Bindungsbruch 2,4-Cyclohexadienone 4 ⁴⁾ erhält (Weg 2):



An triarylierten Systemen sind beide Reaktionstypen beobachtet worden, wobei offenbar das Substitutionsmuster am Cyclopropanring bestimmt, welcher Reaktionsweg beschritten wird ^{5,6)}.

1970 beobachtete H. Perst nach mehrstündiger Belichtung des

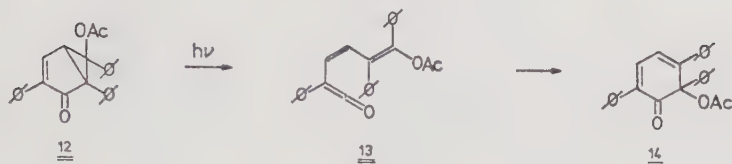
Bicyclo[3.1.0]hexenon-acetats 5 die Entstehung von drei phenolischen Folgeprodukten ⁷⁾. Bei Annahme der Bildung eines zwitterionischen Zwischenproduktes aus 5 dürften unter Substituentenwanderung und anschließender Enolisierung die beiden Photoprodukte 8 und 11 entstanden sein, was mit dem Verhalten anderer Bicyclohexenone in Einklang steht ^{1,2,8-11)}; die dritte Verbindung 9 bildet sich durch Umlagerung in einer Dunkelreaktion aus 8.



Polaritätsabhängige Untersuchungen der Produktzusammensetzung geben einen gewissen Hinweis auf eine polare Zwischenstufe. Mit Nucleophilen konnte allerdings ein Zwitterion nicht abgefangen werden. Auch die als Zwischenstufen postulierten Cyclohexadienone 7 und 10 wurden zunächst nicht beobachtet.

Bei Belichtung des zu 5 isomeren Bicyclohexenon-acetats 12

wurde unter gleichen Bedingungen nur das o-Chinolacetat 14 als Photofolgeprodukt nachgewiesen ⁵⁾.



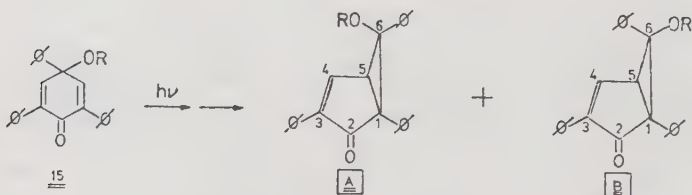
Die bei dieser Reaktion angenommene Gerüstumlagerung über eine Keten-Zwischenstufe ließ sich sowohl durch Markierung an den Arylsubstituenten als auch durch direkten und indirekten Nachweis des Ketens belegen ¹²⁾.

Die beschriebenen Beispiele aus der Triaryl-Reihe werfen die Frage auf, welche Faktoren für das bemerkenswert unterschiedliche photochemische Verhalten der Bicyclo[3.1.0]hexenone 5 und 12 verantwortlich sind. Neben einer detaillierten Untersuchung der reaktiven Zwischenstufen zum eindeutigen Beweis der hier skizzierten Mechanismen versucht die vorliegende Arbeit, auf Grund von Vergleichen diese zentrale Frage zu beantworten.

Allgemein sind Bicyclen des Strukturtyps 12 photochemisch aus geeignet substituierten 2,5-Cyclohexadienonen zugänglich ^{1,13-15)}.

Bei UV-Belichtung von p-Chinolderivaten des Typs 15 sollte nach den von Rodgers und Hart ¹⁶⁾ studierten sterischen Einflüssen auf den Übergangszustand im sogenannten Typ-A-Mechanismus ¹⁾

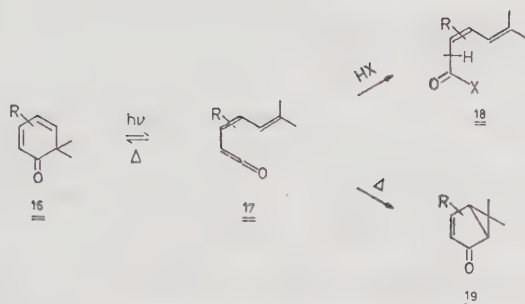
die Bildung diastereomerer Bicyclo[3.1.0]hexenone A und B zu erwarten sein: ⁺⁾



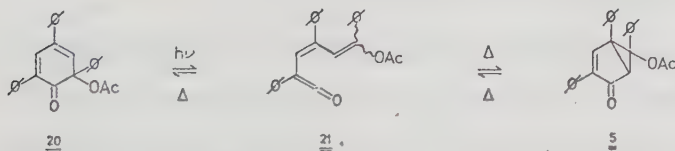
Diese Verbindungen sind geeignete Modelle für die Aufklärung des unterschiedlichen photochemischen Verhaltens, da bei weitestgehender struktureller Übereinstimmung nur das C⁶-Atom verschiedene Konfiguration aufweist. Die präparativ aufwendige Reindarstellung diastereomerer Bicyclen und deren exakte stereochemische Zuordnung stellt einen wesentlichen Teil dieser Arbeit dar.

Photochemisch induzierte cyclo/seco-Isomerisierungen zu Dienylketenen 17 werden im allgemeinen bei 2,4-Cyclohexadienonen beobachtet ¹⁷⁻¹⁹⁾. Die Ketene ihrerseits können - je nach Substitution und Reaktionsbedingungen - auf drei verschiedenen Wegen weiterreagieren.

i) Zur besseren Unterscheidung wird die hier getroffene A,B-Klassifizierung der stereoisomeren Bicyclen im folgenden beibehalten.



Neben der Rückreaktion zum Cyclohexadienon **17,20)** werden in Gegenwart von Nucleophilen Abfangreaktionen zu Hexadiensäure-Derivaten beobachtet **2,5-7,17,20-26)**. Bei geeigneter Substitution tritt Cycloaddition zu Bicyclo[3.1.0]hexenonen auf **5-7,19,25-32)**. An triarylierten o-Chinolacetaten wurde 1968 zum ersten Mal glatte Bicyclisierung beobachtet, die sich in signifikantem Gegensatz zu den in der Literatur bekannten Beispielen als thermisch reversibel erwies **7,26)**. Für photochemische Hin- und thermische Rückreaktion darf auf Grund neuerer Untersuchungen die gleiche Dienylketen-Zwischenstufe angenommen werden **33)**.



Als begrenzende Faktoren der photochemisch induzierten Bicycli-

sierung alkylsubstituierter 2,4-Cyclohexadienone sind bislang nur sterische Einflüsse, sowie die Änderung der elektronischen Anregung von $n \rightarrow \pi^*$ zu $\pi \rightarrow \pi^*$ bei Lösungsmittelvariation diskutiert worden ^{17b,31,34}). Experimentelle Befunde an in 5-Stellung substituierten o-Chinolderivaten ^{6,12,35}) ließen sich allein mit diesen Annahmen nicht befriedigend erklären.

Dem bedeutenden Einfluß elektronischer Substituenteneffekte auf die Bicyclisierung von 2,4-Cyclohexadienon-Derivaten ist ein Teil dieser Arbeit gewidmet.

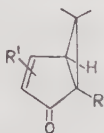
Niedersubstituierte Dienylketene sind für ihre zum Teil bemerkenswerte thermische Stabilität bekannt ^{17,18}); allerdings beobachtet man bei ihnen keine Bicyclohexenon-Bildung als thermische Folge-reaktion. Durch sukzessive Verringerung der Arylsubstitution an o-Chinolderivaten des Typs 20 sollte der Zugang zu einem Dienylketen erschlossen werden, für das neben hoher Stabilität auch noch thermische Bicyclisierung möglich sein sollte. Mit einem derartigen System wären dann erstmals eindeutige Aussagen über direkte thermische Ketten-Bicyclus-Isomerisierungen und Faktoren ihrer Beeinflussung zu treffen.

Eine exakte Bestimmung der Konfiguration der Ketten-Abfangprodukte vom Typ 18 sollte schließlich Rückschlüsse auf die Stereochemie der Dienylketene erlauben und damit einen tieferen Einblick in den Mechanismus photochemischer und thermischer Bindungsspaltung geben.

2. Synthese von Bicyclo[3.1.0]hexenonen

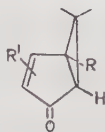
2.1. Synthese arylierter Bicyclo[3.1.0]hexenone aus 2,5-Cyclohexadienonen

Für die Darstellung von Bicyclohexenonen müssen bezüglich des Syntheseweges grundsätzlich zwei Substitutionstypen i und ii unterschieden werden.



i

R = C₆H₅



ii

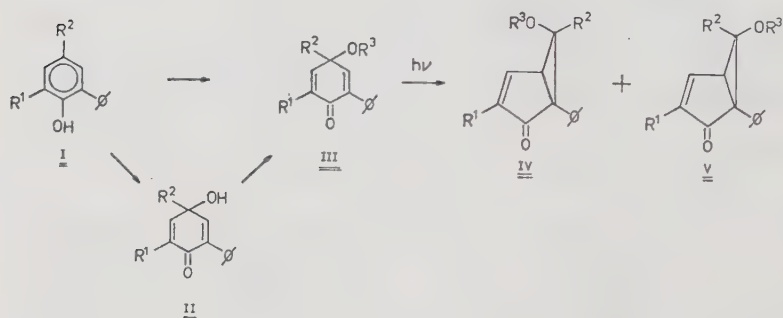
R = C₆H₅ oder H

Bicyclo[3.1.0]hexenone mit Substitutionsmuster i sind photochemisch allgemein aus 2,5-Cyclohexadienonen über die von H.E.Zimmerman untersuchte Typ-A-Umlagerung zugänglich ^{1,14,32)}.

In einigen Fällen sind sie auch aus geeignet substituierten 2,4-Cyclohexadienonen zu synthetisieren, wie in Abschnitt 5.2.1. dargelegt wird. Normalerweise werden 2,4-Cyclohexadienone allerdings zur photochemischen Darstellung der Bicyclen vom Substitutionstyp ii herangezogen ¹⁷⁾. Deren Darstellung ist ein gesondertes Kapitel gewidmet.

Die aus entsprechend substituierten Phenolen I zugänglichen

p-Chinolderivate III können durch Belichtung in Gemische stereoisomerer Bicyclohexenone IV und V überführt werden:



R^1	R^2	R^3	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>	<u>V</u>
$\emptyset$	$\emptyset$	COCH_3	<u>22</u>	<u>23</u>	<u>24</u>	<u>12A</u>	<u>12B</u>
$\emptyset$	$\emptyset\text{Br}$	COCH_3	<u>25</u>	<u>26</u>	<u>27</u>	<u>28A</u>	<u>28B</u>
H	$\emptyset$	COCH_3	<u>29</u>	<u>30</u>	<u>31</u>	<u>32A</u>	<u>32B</u>
$\emptyset$	$\emptyset$	CH_3	<u>22</u>	<u>23</u>	<u>33</u>	<u>34A</u>	<u>34B</u> ^{6, 35)}
$\emptyset$	$\emptyset\text{Br}$	CH_3	<u>25</u>	<u>26</u>	<u>35</u>	<u>36A</u>	<u>36B</u> ³⁵⁾
$\emptyset$	$\emptyset$	CH_2CH_3	<u>22</u>	<u>23</u>	<u>37</u>	<u>38A</u>	<u>38B</u>
$\emptyset$	$\emptyset$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	<u>22</u>	<u>23</u>	<u>39</u>	<u>40A</u>	<u>40B</u>

Die erste Bestätigung des Synthesekonzeptes für triarylierte Systeme brachte die Isolierung des Bicyclohexenons 12A ⁵⁾, das photochemisch in einem komplexen Isomerengemisch zusammen mit dem Diastereomeren 12B aus 2,4,6-Triphenyl-p-

chinolacetat 24 entsteht. Entsprechend führen die p-Chinol-
 derivate 27, 31, 33, 35, 37 und 39 bei UV-Belichtung in Benzol
 zu Gemischen der stereoisomeren Bicyclo[3.1.0]hexenone 28, 32,
34, 36, 38 und 40 des A- und B-Strukturtyps, wobei allgemein
 das A-Isomere (exo-phenylsubstituiert) überwiegt und sich direkt
 kristallin oder nach schichtchromatographischer Trennung iso-
 lieren läßt. Aus den verbleibenden Mutterlaugen ist der B-Bi-
 cyclus (endo-phenylsubstituiert) entweder durch fraktionierte
 Kristallisation (28B) oder - im Falle von 12B - durch Anwendung
 der Mehrfach-Schichtchromatographie rein zugänglich.

32B konnte bislang nicht isoliert werden. Für die Reindarstellung
 von 38B und 40B wurde der Umweg über 2,4-Cyclohexadienone be-
 schritten.

Tabelle 1

Isolierte Ausbeuten nach mittleren Belichtungszeiten

Ausgangsprodukt	Bicyclus-Ausbeute		Belichtungszeit ^{a)} [min]
<u>24</u>	17 % <u>12A</u>	2.3 % <u>12B</u>	90
<u>27</u>	9 % <u>28A</u>	2 % <u>28B</u>	90
<u>31</u>	1 % <u>32A</u>	- <u>32B</u>	90
<u>37</u>	25 % <u>38A</u>	- <u>38B</u> ^{b)}	90
<u>39</u>	40 % <u>40A</u>	- <u>40B</u> ^{b)}	40

a) mit Hg-Hochdruckbrenner TQ 150, Hanau; b) Reindarstellung von
38B und 40B erfolgt über unsymmetrisch subst. 2,4-Cyclohexadienon

Bei den Belichtungen entstehen neben den stereoisomeren Bicyclen größere Mengen photochemischer Folgeprodukte; z.B. kann bei Photolyse von 24 das gelbe o-Chinolacetat 14 in 25proz. Ausbeute isoliert werden.

Die für die Photoumlagerungen notwendigen p-Chinolderivate III können aus den entsprechend arylierten Phenolen 22, 25 und 29 synthetisiert werden. 31 erhält man im Gemisch mit anderen Produkten durch direkte oxidative Acetylierung von 29 mit Bleitetraacetat in Benzol/Eisessig ³⁶⁾. 22 und 25 überführt man zunächst durch Oxidation mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung und Disproportionierung der gebildeten Aroxylye in H_2SO_4 in die p-Chinole 23 und 26 ³⁷⁾. Diese werden in einem Folgeschritt mit dem entsprechenden Alkohol in Gegenwart von $HClO_4$ veräthert (37 und 39), bzw. mit Acetanhydrid/Pyridin verestert (24 und 27) ³⁸⁾.

Dabei ist die beträchtliche Raumerfüllung des eingeführten Substituenten R^3 im p-Chinoläther 39 bemerkenswert; frühere Versuche zur Einführung voluminöser Äthergruppen auf direktem Weg waren immer gescheitert ^{38,40)}. Die Darstellung des entsprechenden t-Butyläthers ließ sich jedoch auch mit diesem Verfahren nicht realisieren, da offenbar die sterischen Verhältnisse an C^4 eine solche Substitution nicht zulassen. Bei Oxidation von 2,4,6-Triphenyl-phenol 22 mit Bleitetraacetat

in t-Butanol wird nicht der erwartete t-Butyl-chinoläther, sondern nur das p-Chinol 23 erhalten. Damit ist ein neuer Zugang zu 23 gefunden. Die Synthese der Phenole 22, 25 und 29 erfolgt nach den in der Literatur bekannten Vorschriften 39-45).

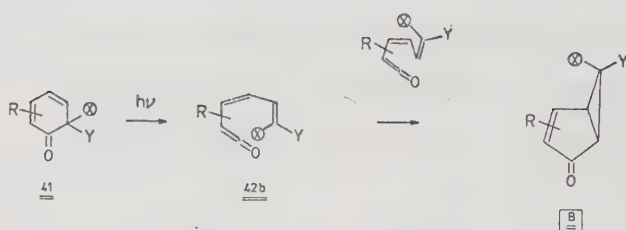
2.2. Synthese arylierter Bicyclo[3.1.0]hexenone aus

2,4-Cyclohexadienonen

Die Photochemie der 2,4-Cyclohexadienone verläuft unter cyclo-seco-Isomerisierung zu Dienylketenen ¹⁷⁾, die bei geeigneter Substitution in Abwesenheit von Nucleophilen thermisch über eine $[4\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition in bicyclische Folgeprodukte übergehen können ^{17,28,29,47,48)}.

An triarylsubstituierten 2,4-Cyclohexadienonen konnte dieser Syntheseweg erstmals 1968 von H.Perst demonstriert werden.

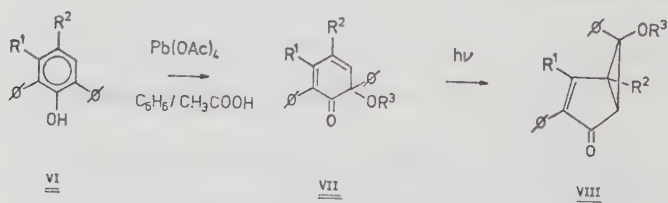
Nach einem von Baldwin und Waring konzipierten Mechanismus ^{47,48)} führt die photochemisch induzierte Ringöffnung eines 2,4-Cyclohexadienons 41 primär zu einem s-cis-Dienylketen 42b, in dem der sterisch anspruchsvollere Substituent (X) an C⁶ in Richtung der Carbonylgruppe weist.



⊙ = Aryl-, t-Butyl-

Bei Annahme dieses Mechanismus¹⁾ sollte die UV-Belichtung von arylierten o-Chinolderivaten Bicyclo[3.1.0]hexenone des Typs B mit endo-Phenyl-Gruppierung ergeben.

Photolyse di- und triarylsubstituierter 2,4-Cyclohexadienone in Benzol führt stereoselektiv zu nur einem Bicyclus-Isomeren B, was durch mehrere Beispiele bestätigt werden konnte⁶¹⁾.



R^1	R^2	R^3	<u>VI</u>	<u>VII</u>	<u>VIII</u>
H	H	$COCH_3$	<u>43</u>	<u>44</u>	<u>45B</u>
∅	H	$COCH_3$	<u>46</u>	<u>47</u>	<u>48B</u>
H	∅	COC_6H_5	<u>22</u>	<u>49</u>	<u>50B</u> ²⁶⁾
H	∅	$COCH_3$	<u>22</u>	<u>20</u>	<u>5B</u> ^{7,26)}

¹⁾ Näheres siehe Abschnitt 5.2.

Die Reinisolierung der Bicyclohexenone 45B und 48B erfolgt direkt durch Kristallisation aus den Belichtungsansätzen, die zusätzlich noch photochemische Folgeprodukte enthalten.

Tabelle 2

Isolierte Ausbeuten nach mittleren Belichtungszeiten

Ausgangsprodukt	Bicyclus-Ausbeute	Belichtungszeit ^{a)} [min]
<u>44</u>	24 % <u>45B</u>	75
<u>47</u>	58 % <u>48B</u>	45
<u>49</u>	75 % <u>50B</u>	90 ²⁶⁾

a) mit Hg-Hochdruckbrenner TQ 81, Hanau

Die als Ausgangsprodukte für die Photolyse benötigten o-Chinol-Verbindungen 44 und 47 entstehen durch Oxidation der entsprechenden Phenole 43 und 46 ^{5,49,50)} mit Bleitetraacetat ⁵¹⁾.

Auf die in 5-Position substituierten o-Chinolderivate wird in anderem Zusammenhang noch eingegangen. 49 erhält man in Analogie zu 44 und 47 durch Oxidation mit Bleitetraabenzoat ²⁶⁾.

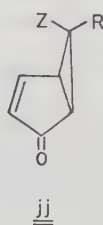
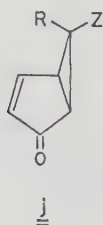
3. Strukturermittlung von Bicyclo[3.1.0]hexenonen

Im allgemeinen wird die Konstitution von Bicyclohexenonen mit Hilfe ihrer charakteristischen ¹H-NMR-Spektren, sowie der für solche Systeme typischen UV-, IR- und MS-Daten ermittelt. Das

trifft auch für die hier diskutierten arylierten Systeme zu; ihre spektroskopischen Daten stehen im Einklang mit denen anderer gesicherter Bicyclohexenone ^{6,14,26,32}).

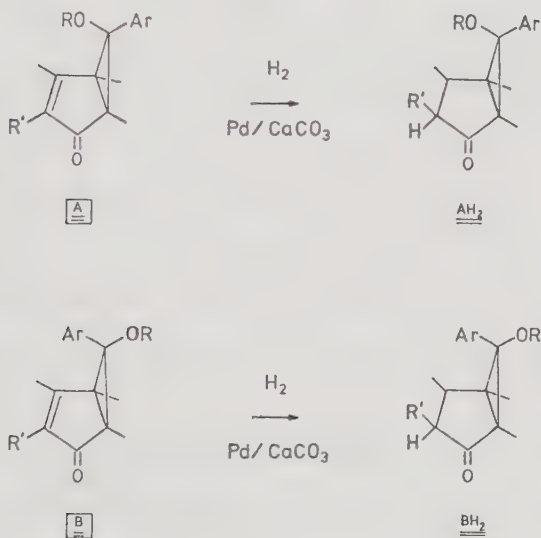
Die Stellung der Substituenten am Fünfring ergibt sich in allen Fällen eindeutig aus den ¹H-NMR-Spektren. Als schwieriger erwies sich die Ermittlung der Konfiguration an C-Atom 6:

Bei stereoisomeren Bicyclo[3.1.0]hexenonen ist die Zuordnung von exo- und endo-ständigen Alkylgruppen R ebenfalls meist mit Hilfe der Protonenresonanz-Signale zu treffen ^{13,28,52,60}). Die dabei zugrundegelegte Regel "endo-ständige Substituenten R (i) absorbieren infolge Abschirmung durch die Enon-Gruppierung bei höherem Feld als entsprechende exo-Substituenten (jj)" ist bisher in einem Falle auch durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt worden ⁵³).



Die Übertragung dieser Zuordnungsregel auf die photochemisch aus arylierten p-Chinol- und o-Chinolderivaten dargestellten Bicyclohexenone A und B ist allerdings problematisch, da hier die Phenylkern-Einflüsse auf die chemische Verschiebung der

OR-Gruppe nur schwierig abzuschätzen sind ⁶⁾. Die von W.Seifert durchgeführten Röntgenstrukturanalysen am bromsubstituierten endo-Acetoxy-Bicyclus 28A und dem entsprechenden endo-Methyläther 36A ⁵⁴⁾ beweisen schließlich, daß die Zuordnung an den bisher untersuchten arylierten Systemen gerade im umgekehrten Sinne der obigen Regel zu treffen ist ³⁵⁾. Eine Bestätigung der Zuordnung erhält man im allgemeinen durch Hydrierung der Bicyclen zu Bicyclohexanonen:



Ausgangsbicyclus	<u>12A</u>	<u>32A</u>	<u>34A</u>	<u>5B</u>	<u>12B</u>	<u>45B</u>	<u>48B</u>	<u>50B</u>
Hydriertes Produkt	<u>51A</u>	<u>52A</u>	<u>53A</u>	<u>54B</u>	<u>55B</u>	<u>56B</u>	<u>57B</u>	<u>58B</u>

Schmelzpunkte und $^1\text{H-NMR}$ -Daten für Bicyclohexenoneund deren Hydrierungsprodukte (in CDCl_3)

Ausgangsbicyclus	Schmp. [°C]	δ_{CH_3}	NMR [ppm] $\delta_{\text{tert. H}}$	NMR [ppm] $\delta_{\text{Phenyl-H}}$	Hydrierungsprodukt	Schmp. [°C]	δ_{CH_3}	NMR [ppm] $\delta_{\text{Phenyl-H}}$
12A 	176-8	1.90	3.98		51A 	156-7	1.56	7.15 (m, 15)
32A 	186	2.02	3.95		52A 	-	-	-
34A 	205-6	3.02	3.60		53A 	144-6	3.22	7.2 (m, 15)
12B 	180-1	1.62	3.57		55B 	122-3	1.52	7.35 (m, 13) 6.10 (m, 2)
5B 	147-8	1.65	3.38		54B 	129-32	1.62	7.3 (m, 13) 6.22 (m, 2)
45B 	144-6	1.95	2.92 3.20		56B 	81-2	1.92	7.3 (m, 8) 6.13 (m, 2)
46B 	180-2	2.01	2.92 3.37	6.53 (m, 2)	57B 	-	-	-
50B 	177-8	-	3.40		58B 	187-9	-	7.4 (m, 18) 6.32 (m, 2)

a) Alle Spektren zeigen Phenylprotonen-Multiplets zwischen 7 und 8 ppm;

c) Hydrierung ist unter den üblichen Bedingungen nicht möglich.

b) Hydrierung wurde noch nicht durchgeführt;

Die Protonenresonanz endo-ständiger Gruppen findet man nach Aufhebung der Doppelbindung relativ zur Lage im Bicyclohexanon nach tieferem Feld verschoben, Protonen exo-ständiger Gruppen erfahren hingegen beim Übergang in die hydrierte Form kaum eine Änderung ihrer chemischen Verschiebung ²⁸⁾.

In der Reihe der arylierten Bicyclen vom Typ A und B kann jedoch die Lage der NMR-Signale für Alkylgruppen R in den Hydrierungsprodukten wiederum nicht als zuverlässige Struktursonde dienen, wie der Tabelle 3 zu entnehmen ist.

Es kann allerdings auf der Grundlage der durch Röntgenstrukturanalysen zweifelsfrei ermittelten C^6 -Konfigurationen gezeigt werden, daß alle 6-endo-Aryl-Bicyclen B (in exo-Position befindet sich eine Acetoxy-, Methoxy- oder Benzoyloxy-Gruppe) nach Hydrierung an Palladium/Calciumcarbonat Bicyclohexanone liefern, deren 1H -NMR-Spektren jeweils ein ungewöhnlich stark diamagnetisch verschobenes Multiplett für zwei Phenylprotonen bei δ 6.05 - 6.38 ppm zeigen ⁺⁾ .

Dieses beim Strukturtyp B auftretende Signal erscheint bemerkenswert weit abgetrennt vom breiten Multiplett für die übrigen

⁺⁾ Ähnlich stark hochfeldverschobene Phenylprotonen zeigt u.a. ein Hexaphenyl ⁵⁵⁾; Zimmerman beschreibt für ein 4,5,6-Triphenyl-bicyclo[3.1.0]hexanon ein bis zu hohem Feld ausgedehntes Phenylprotonen-Multiplett (δ 6.4 - 7.5 ppm) ⁵⁶⁾. Weitere Literatur über intramolekulare Phenyl-Phenyl-Wechselwirkungen siehe ^{57,58)}.

Phenylarotoren (δ ca. 6.9 - 7.8 ppm). Für die Bicyclohexanone vom Typ A aus exo-Aryl-Verbindungen beobachtet man keinen derartigen Effekt, sondern ausschließlich breite Phenylarotoren-Multipletts (δ ca. 6.9 - 7.5 ppm).

Wie Betrachtungen an Molekülmodellen zeigen, ist mit einem o-ständigen Phenylkern in endo-Position am Bicyclohexanon-System die Hydrierung der C³-C⁴-Doppelbindung nur in anti-Stellung zum Dreiring sterisch wahrscheinlich. Im resultierenden Bicyclohexanon nähern sich die Phenylgruppen der 3- und 6-Stellung so stark, daß Phenylprotonen des einen Ringes in abschirmende Bereiche des zweiten Phenylkerns gelangen ⁴⁾. Dieser Effekt wird auch am Bicyclohexanon 48B beobachtet, in dem - bereits im unhydrierten Zustand - eine ähnliche intramolekulare Phenyl-Phenyl-Wechselwirkung vorliegt ^{6,12)}.

Derart enge Nachbarschaft zweier Phenylgruppen ist bei den Hydrierungsprodukten mit exo-ständigen Phenylrest (A) nicht möglich.

Daraus ergibt sich für alle 3,6-diarylsubstituierten Bicyclo[3,1,0]hexanone eine ausgezeichnete Struktursonde ⁵⁹⁾ für

⁴⁾ Daß an dem Zustandekommen dieses Effektes 4- bzw. 5-ständige Phenylkerne nicht beteiligt sein können, zeigt das Hydrierungsprodukt 50B, für das ebenfalls Phenyl-Phenyl-Wechselwirkung beobachtet wird.

die Konfiguration am Zentrum C^6 , auch dann, wenn nur ein Stereoisomeres bekannt ist.

So sind die Strukturen 12B, 45B, 48B und 50B eindeutig als exo-Acetoxy-, bzw. exo-Benzoyloxy-Bicyclen zu erschließen, denn die Hydrierungsprodukte dieser Verbindungen weisen sämtlich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die auffällige Hochfeldverschiebung für zwei Prenylprotonen auf (siehe Tabelle 3). Außerdem ändert sich bei diesen Verbindungen die chemische Verschiebung der CH_3 -Gruppe von Bicyclonexenon zum Hydrierungsprodukt kaum ($\Delta\delta$ bis zu 0.10 ppm). Die chemischen Verschiebungen für die Acetoxy-Methylgruppe von 45B und 48B (δCH_3 2.01 und 1.95 ppm) können übrigens den Werten nahe, die für aliphatisch substituierte exo-Acetoxy-Bicyclonexenone (δCH_3 2.02 und 2.03 ppm) beobachtet wurden (19,28) +).

Die endo-Acetoxy- (bzw. Methoxy-)Bicyclen zeigen dagegen nach Hydrierung starke Verschiebungsänderungen für die CH_3 -Gruppe ⁶⁰⁾ (bei 12A allerdings zu hohem Feld, was für eine Wechselwirkung mit dem Prenylkern in 3-Stellung spricht, die mit OCH_3 offenbar nicht erreicht wird). Das Ausbleiben des hochfeldverschobenen

⁶⁰⁾ Die ähnliche CH_3 -Verschiebung von 32A darf in diesem Zusammenhang nicht diskutiert werden, da in den entscheidenden Molekülpositionen (C^1 und C^3) von den oben angeführten Beispielen abweichende Phenyl-Substitution vorliegt.

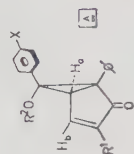
Phenyl-Anteils im Hydrierungsprodukt kann außer der Absicherung durch Röntgenstrukturanalysen zur Zuordnung herangezogen werden.

Mit den vorhandenen ^1H -NMR-Daten sind auch die Konfigurationen der diastereomeren Bicyclen 38A, 38B, sowie 40A und 40B sicher zu erschließen. In allen endo-Phenyl-Isomeren des Substitutionstyps i ist das Cyclopropyl- H_a und das Vinyl- H_b stets nach höherem Feld verschoben als bei exo-Phenyl-Konfiguration. Tabelle 4 faßt die Daten für einige bisher dargestellte Bicyclohexenon-Diastereomeren zusammen.

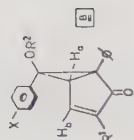
Die Konstitution von 32A kann ebenfalls aus den ^1H -NMR-Daten erschlossen werden. Das Aufspaltungsmuster der drei Fünfring-Protonen mit einem Cyclopropyl-H (δ 3.95 ppm) und zwei Vinylprotonen (δ 7.61 und 6.08 ppm) läßt nur die hier getroffene Zuordnung zu.

Die Konfiguration an C^6 schließlich wird durch die Ähnlichkeit der CH_3 - bzw. Fünfring-Protonensignale mit 12A bewiesen. Im exo-Acetoxy-Bicyclus 32B müßten diese Werte stark zu höherem Feld verschoben sein (siehe 12B, δ ca. 1.6 - 1.7 ppm).

Tabelle 4

 ^1H -NMR-Daten diastereomerer Bicyclo[3.1.0]hexenone (in CDCl_3)

Bicyclus



Bicyclus

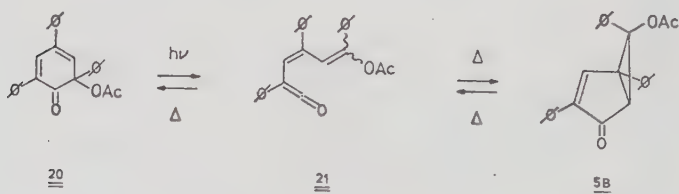
		Ausb. [%]		NMR [ppm]		Ausb. [%]		NMR [ppm]		a)	
				δCH_3	δH_a	δH_b			δCH_3	δH_a	
H	$\emptyset$	12A ===	17	1.90	3.98	7.64	12B ===	2.3	1.62	3.57	
Br	$\emptyset$	28A ===	9	1.90	3.98	7.64	28B ===	2	1.62	3.59	
H	H	32A ===	1	2.02	3.95	7.61	32B ===	-	-	-	
H	$\emptyset$	34A ===	32	3.02	3.60	7.75	34B ===	5.6	2.85	3.45	
H	$\emptyset$	38A ===	25	3.25 b)	3.68	7.79	38B ===	50	3.03 b)	3.59	
H	$\emptyset$	40A ===	40	3.54 c)	3.78	7.77	40B ===	94	3.57 c)	3.53	

a) H_b verdeckt im Phenylprotonen-Multiplett, um 7.4 ppm; b) Methylengruppe, gemittelt; c) Methinproton.

4. Reaktive Zwischenstufen im thermischen und photochemischen Umlagerungsmechanismus di- und triarylsubstituierter Bicyclohexenone

4.1. Thermische Umlagerungsmechanismen

Die photochemisch induzierte Umlagerung von 2,4,6-Triphenyl-o-chinolacetat 20 zum 6-Acetoxy-bicyclo[3.1.0]hexenon 5B ist thermisch überraschend leicht umkehrbar. Bei der photochemischen Bildung von 5B aus 20 und der thermischen Rückreaktion wird die Dienylketen-Zwischenstufe 21 durchlaufen, wie durch Tieftemperatur-IR-Spektroskopie ^{18,33)}, Keten-Abfangprodukte mit Aminen ^{26,17b)} und Bestimmung von Konkurrenzkonstanten ^{18,61)} nachgewiesen werden konnte.



Üblicherweise sind bei Bicyclo[3.1.0]hexenonen thermische Cyclo-reversionen des beschriebenen Typs sonst nicht zu beobachten. Lediglich einige Bicyclo[3.1.0]hexen-Systeme - wie 2-Oxa-bicyclo[3.1.0]hexene ⁶²⁾ und 2-Aza-bicyclo[3.1.0]hexene ^{63,64)} - zeigen thermisch ähnlich leicht erfolgende Ringöffnungen.

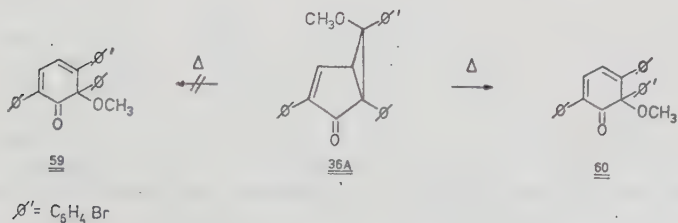
Es liegt nahe, auf der Suche nach weiteren Beispielen die hier

synthetisierten Bicyclo[3.1.0]hexenone ebenfalls auf ihr thermisches Verhalten zu überprüfen und insbesondere den stereochemischen Verlauf derartiger Bindungsspaltungen zu untersuchen.

Thermische Umlagerungen sind an den Bicyclohexenonen 12A, 38A, 40A und 12B, 40B, 45B, 48B durchgeführt worden. In allen Fällen wurden bei Abwesenheit von Nucleophilen in Benzol 2,4-Cyclohexadienone bzw. deren thermische Folgeprodukte beobachtet.

Bicyclohexenone vom Substitutionstyp i (Phenylkern an C¹ und C⁶) lassen bei Umlagerung in o-Chinolderivate a priori die Interpretation des Reaktionsweges - über Substituentenwanderung oder Gerüstumlagerung - offen.

Anhand des Substitutionsmusters im entstehenden 2,4-Cyclohexadienon konnte W.Seifert an dem zu 28A analogen Methyläther 36A demonstrieren ³⁵⁾, daß die thermische Umlagerung auch bei Bicyclen dieses Typs über Gerüstumlagerung verläuft.



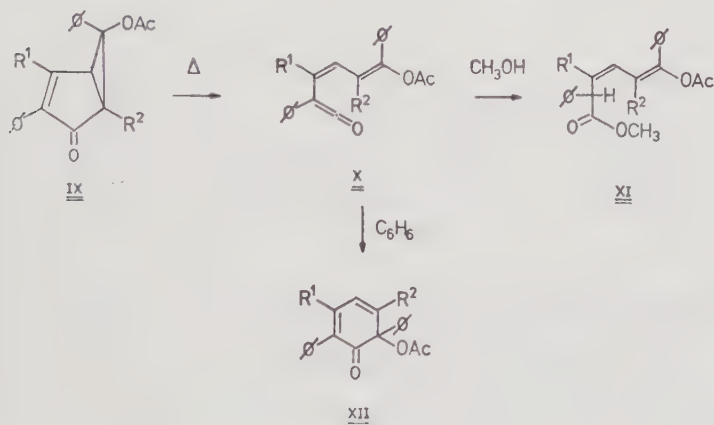
4.1.1. Thermische Bindungsspaltung der Bicyclohexenone

Wegen der Analogie im thermischen Verhalten arylierter Bicyclen ist die Annahme einer Dienylketen-Zwischenstufe bei den beobachteten thermischen Cycloreversionen an hier untersuchten Systemen naheliegend.

Ein direkter spektroskopischer Ketennachweis ist allerdings bei thermischen Umlagerungen von Bicyclohexenonen nicht zu erbringen, da die Keten-Stationärkonzentration bei den zur Umlagerung erforderlichen höheren Temperaturen (120 - 180°C) nur sehr gering sein dürfte. Die zum Teil extremen Reaktionsbedingungen lassen auch einen kinetischen Nachweis des thermisch entstehenden Ketens durch Konkurrenzkonstanten-Bestimmung^{33,65)} nicht zu.

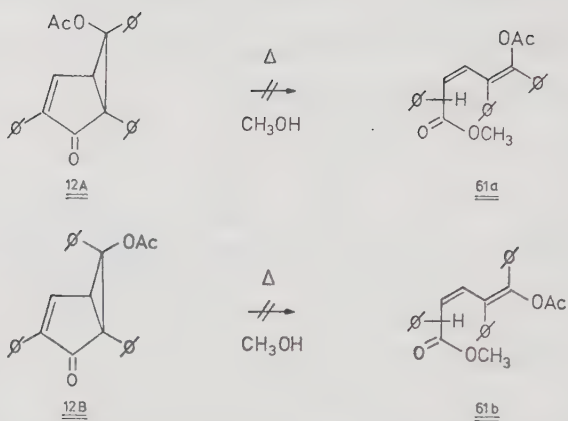
In diesem Fall bieten sich Keten-Abfangreaktionen mit geeigneten Nucleophilen an; als besonders günstig haben sich dabei Methanol sowie Dimethylamin erwiesen: Glatt verlaufen die Keten-Abfangreaktionen bei Thermolyse der exo-Acetoxy-Bicyclen 45B und 48B. Deren Abfangprodukte, die Hexadiensäuremethylester 63b und 65b, konnten bei Ausführung der Umlagerung von 45B bzw. 48B in Gegenwart von Methanol gefaßt werden. Die Umsetzungen verlaufen dabei sterisch einheitlich jeweils zu 5E-konfigurierten Hexadiensäureestern, was den Schluß auf intermediär gebildete 5E-Ketene 62b und 64b nahelegt (vergleiche Abschnitt 5.3.).

Die bei Gegenwart von Aminen zu erwartenden Hexadiensäureamide waren nicht zu erhalten, möglicherweise erfolgt unter Umlagerungsbedingungen Aminolyse an der Acetatgruppe.



<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>IX</u>	<u>X</u>	<u>XI</u>	<u>XII</u>
H	∅	<u>12B</u>	<u>13b</u>	<u>61b</u>	<u>14</u>
H	H	<u>45B</u>	<u>62b</u>	<u>63b</u>	<u>44</u>
∅	H	<u>48B</u>	<u>64b</u>	<u>65b</u>	<u>47</u>

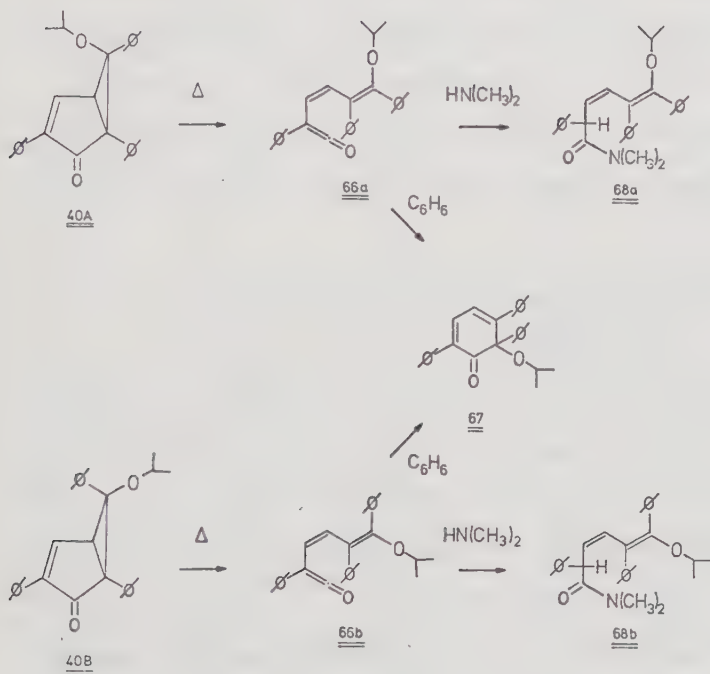
Die Thermolysen von 12A und 12B in Methanol liefern keine Hexadiensäureester bzw. -amide; der aus 12B erwartete Ester 61b konnte jedoch auf anderem Wege dargestellt werden und erweist sich unter Thermolysebedingungen als stabil. Daher muß zweifelhaft bleiben, ob Dienylketene bei den thermischen Isomerisierungen von 12A und 12B zu Chinolderivaten als Zwischenstufen überhaupt eine Rolle spielen.



Mit den bisher erhaltenen Dienylketen-Abfangprodukten 63b und 65b wird nur ein Stereoisomerentyp repräsentiert. Es war daher wünschenswert, geeignete diastereomere Bicyclohexenone zu synthetisieren, von denen jedes bei stereoselektiver Ringöffnung aus den intermediär auftretenden Ketenen eines der zueinander stereoisomeren Hexadiensäure-Derivate liefern sollte. Mit den rein isolierten Bicyclo[3.1.0]hexenonen 40A und 40B ist ein solches Diastereomeren-Paar gefunden. Methanol ist in diesem Fall als Abfangreagenz nicht geeignet: wie in Benzol entsteht auch bei Gegenwart von Methanol aus 40A und 40B glatt das 2,4-Cyclohexadienon 67⁺⁾ .

⁺⁾ Man muß annehmen, daß die Nucleophilie des Methanols zum Abfang von ätheranalogen Ketenen dieses Typs nicht ausreicht. Ähnliche Ergebnisse wurden mit 34A erhalten ³⁵⁾.

Thermolysiert man dagegen in Anwesenheit wässriger Dimethylaminlösung, so lassen sich glatt die entsprechenden Hexadiensäureamide erzeugen.



Die sterisch einheitlich verlaufenden Umsetzungen führen für 40A zum 5E-konfigurierten Hexadiensäureamid 68a und für 40B zum 5Z-konfigurierten Amid 68b. Die Zuordnung ist eindeutig zu treffen, da neben der charakteristisch verschiedenen Aufspaltung im Vinylprotonenbereich auch die Verschiebungsdifferenzen

$\Delta\nu$ für die Singulettts der N-Methylprotonen unterschiedlich sind (siehe Abschnitt 5.3.).

Die vorliegenden Ergebnisse bestätigen die stereoselektive ⁺⁾ Bildung von Dienylketenen durch thermische Umlagerung von arylierten Bicyclo[3.1.0]hexenonen und lassen die Interpretation des Öffnungsschrittes als-[4 π + 2 π]-Synchronprozeß möglich erscheinen. Außerdem wird auf unabhängigem Wege auch die Strukturzuordnung der Bicyclohexenone bestätigt.

4.1.2. Vergleichende kinetische Untersuchungen;

Folgereaktionen

Bei der thermischen Umwandlung der Acetoxy-Bicyclen im inerten Lösungsmittel Benzol liefert allein 45B ein einheitliches Endprodukt, nämlich dasselbe o-Chinolacetat 44, aus dem es photochemisch hervorgeht (vergleiche Abschnitt 2.2.). 45B weist damit vollständige Analogie zu 5B auf ²⁶⁾, allerdings ist die Umlagerungsgeschwindigkeit - wie auch bei 12B und 48B - gegenüber 5B herabgesetzt und zeigt starke Beeinflussung durch das Substitutionsmuster am Bicyclohexenon (vergleiche Tabellen 5 und 6).

⁺⁾ vergleiche auch ⁹³⁾.

Tabelle 5

Kinetische Daten der Thermolyse von 6-Acetoxy-bicyclo[3.1.0]-
hexenonen in C₆D₆ a)

Bicyclus	Temp.[°C]	k · 10 ³ [min ⁻¹]	t/2 [min]	r
 5B ==	60.2	2.44	284	0.999
	75.2	16.8	41	0.998
	80.0	27.1	26	0.999
 45B ===	101.5	1.41	491	0.999
	113.3	4.72	147	0.999
	129.5	23.7	29	0.999
	142.2	75.5	9	0.999
 48B ===	119.5	0.10	6930	0.999
	142.2	1.28	541	0.997
	162.4	7.93	87	0.998
	176.3	29.7	23	0.999
 12B ===	145.0	0.62	1120	0.999
	155.6	1.42	488	0.999
	166.0	3.79	183	0.999
	176.3	10.9	64	0.999
 12A ===	145.1	0.45	1540	0.999
	155.8	1.11	624	0.999
	165.6	2.87	241	0.999
	172.6	5.07	137	0.999

a) ¹H-NMR-spektroskopisch im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen ermittelt; b) uneinheitliche Reaktion.

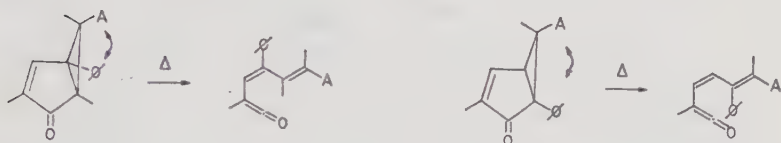
Tabelle 6

Thermodynamische Daten der Thermolyse von 6-Acetoxy- bzw.
6-Methoxy-bicyclo[3.1.0]hexenonen in C_6D_6

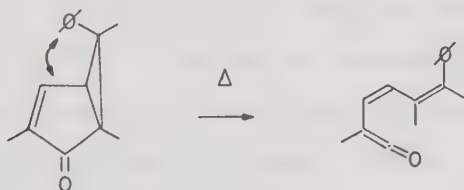
Bicyclus	$\Delta H^\ddagger$ [kcal/Mol]	$\Delta S^\ddagger$ [cal/Mol·grad]	$\Delta G^\ddagger$ [kcal/Mol]	k_{rel}^{100} (100°C)
 <u>5B</u> ⁶¹⁾	27.9 ±0.4	7.0 ±1.0	25.5 ±0.7	2.5·10 ⁻¹
 <u>12A</u>	32.0 ±0.9	-4.2 ±2.2	33.8 ±1.9	3.1·10 ⁻⁶
 <u>12B</u>	33.3 ±1.9	4.1 ±4.4	31.6 ±3.8	3.6·10 ⁻⁵
 <u>34A</u> ⁶¹⁾	33.6 ±0.6	7.4 ±1.4	30.5 ±2.0	1.6·10 ⁻⁴
 <u>34B</u> ⁶¹⁾	24.6 ±0.9	9.6 ±2.3	28.1 ±1.8	5.0·10 ⁻³
 <u>45B</u>	29.5 ±0.2	0.5 ±0.6	29.3 ±0.4	1.1·10 ⁻³
 <u>48B</u>	33.8 ±0.6	2.6 ±1.3	32.7 ±1.2	9.4·10 ⁻⁶
 <u>69B</u> ⁶¹⁾	25.3 ±1.0	2.8 ±3.0	24.4 ±1.5	1

Setzt man voraus, daß die Ringöffnung des Bicyclohexenons zum Keten der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der thermischen Umlagerung zum Cyclohexadienon ist, so können - unter Berücksichtigung der von D.Lemmer untersuchten Systeme - die verschiedenen Substituenteneinflüsse wie folgt gedeutet werden:

1. Arylsubstituenten in 5-Stellung erleichtern die Umlagerung, da mit Öffnung zum Dienylketen die sterische Wechselwirkung mit der exo-ständigen Gruppe an C⁶ abnimmt (siehe 5B und 69B). Dieser Effekt ist bei 1-Arylsubstitution nicht zu erwarten, was durch die Beispiele 12A und 12B bestätigt wird.



2. In 6-endo-arylierten Bicyclen ist gegenüber exo-arylierten die Ringöffnung erleichtert, da in jenen eine stärkere sterische Wechselwirkung zum Fünfring aufgehoben wird (vergleiche 12A, 12B bzw. 34A, 34B).



3. Methoxy- und i-Propoxy-analoge Bicyclen schließlich zeigen bei sonst gleicher Substitution gegenüber den hier untersuchten Acetoxy-Bicyclohexenonen ebenfalls erleichterte Ringöffnung.

Wie sich durch ein MO-Modell unter Verwendung der Walsh-Orbitale erläutern läßt ^{66,67)}, führen elektronendonatorische Substituenten an Cyclopropanssystemen zur Schwächung der Dreiringbindungen.



ψ_4

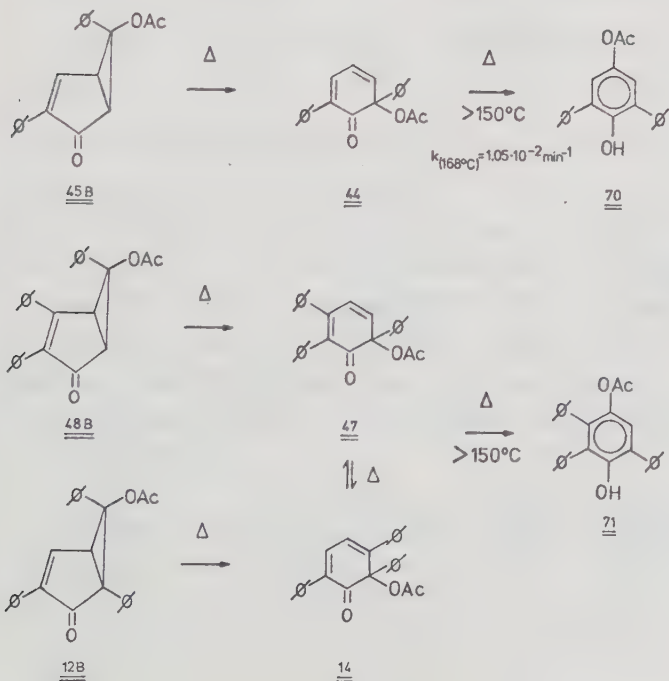
Besitzt die Gruppierung R ein Orbital geeigneter Symmetrie mit Donor-Eigenschaften (z.B. OCH_3), so tritt Wechselwirkung mit dem Dreiring-Walsh-Orbital ψ_4 ein. Dadurch ergibt sich ein zusätzlicher antibindender Effekt und damit Schwächung aller Bindungen im Dreiring ^{68) +)}.

Bei Thermolyse von 12B und 48B in Benzol erhält man jeweils Gleichgewichtsgemische der zueinander isomeren o-Chinolacetate 14 und 47. Darin überwiegt 14 (96.7 % bei einer Thermolysetemperatur von 145°C) - gleichgültig, ob 12B oder 48B als Ausgangsprodukt dient. Dieselbe durch Acetoxygruppen-Wanderung

^{+) Beim Vergleich der Dreiringbindungsängen von Methoxy- und Acetoxy-Bicyclen durch Röntgenstrukturanalyse konnte W.Seifert allerdings keinen auffallenden Unterschied feststellen, was durch die Standardabweichung der Methode bedingt ist.}

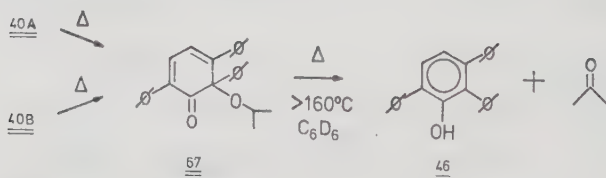
bedingte Gleichgewichtseinstellung erreicht man auch ausgehend von den reinen o-Chinolacetaten 14 und 47.

Bei den thermischen Umlagerungen von 12B, 45B und 48B sind o-Chinolacetate allerdings nur dann die einzigen Endprodukte, wenn die Thermolysen unterhalb 150°C ausgeführt werden. Oberhalb dieser Temperatur gewinnt zunehmend die Bildung von Hydrochinon-monoacetaten 70 bzw. 71 an Bedeutung, die sich aus den Chinolacetaten 14, 47 und 44 durch sigmatrope [3.3]-Umlagerungen ableiten ^{19,38,69)}. Bei 180°C werden praktisch nur noch 70 ⁴⁹⁾ und 71 aus den Bicyclen 45B, bzw. 12B und 48B erhalten.

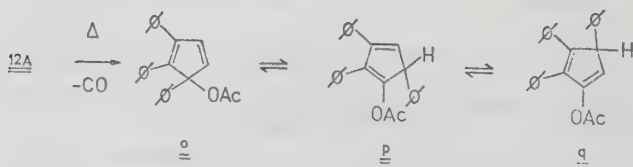


Die Thermolyse von 12A verläuft unübersichtlich; neben dem erwarteten o-Chinolacetat 14 und den daraus hervorgehenden Verbindungen 47 und 71 werden weitere - bisher nicht identifizierte - Produkte gebildet ⁺). Diese können jedoch nicht 14 entstammen, da dessen Folgereaktionen nur zu 47 und 71 führen.

Die i-Propoxy-Bicyclen 40A und 40B liefern bei 150°C den einheitlichen o-Chinoläther 67, der erst bei Thermolysetemperaturen oberhalb 160°C in Aceton und das unsymmetrisch substituierte 2,3,6-Triphenyl-phenol 46 gespalten wird ($k_{162.5^\circ\text{C}} = 4.21 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$).



⁺) Im ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches sind Benzyl- neben Vinylprotonen jeweils als Dubletts aufgespalten zu beobachten (§ 3.64 und 5.38, bzw. 3.76 und 4.69 ppm; δCH_3 1.70 bzw. 2.12 ppm in C_6D_6). Möglicherweise handelt es sich dabei um isomere Cyclopentadiene p und q, die durch Decarbonylierung und anschließende sigmatrope Wanderung aus 12A hervorgegangen sein könnten; vergleiche auch ⁷⁰).

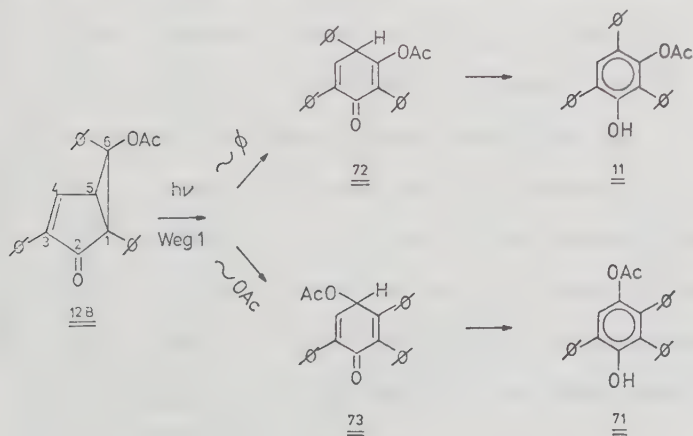


4.2. Photochemische Umlagerungsmechanismen

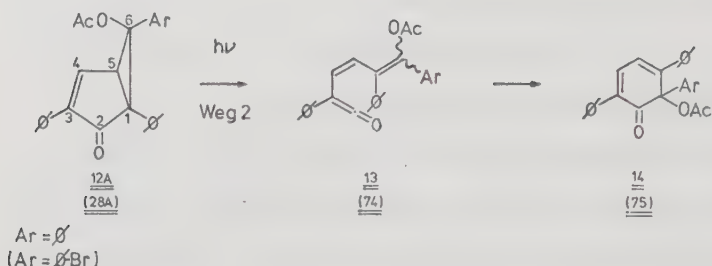
Photochemische Isomerisierungen von Bicyclo[3.1.0]hexenonen verlaufen allgemein entweder über Öffnung der zentralen (C^1-C^5)-Cyclopropanbindung (Weg 1) ¹⁻⁴⁾ oder über Spaltung der lateralen (C^5-C^6)-Dreiringbindung (Weg 2) ⁴⁾, was der beschriebenen thermischen Umlagerung gleichkommt.

Bei den hier untersuchten di- und triarylierten Bicyclo[3.1.0]hexenonen können beide Reaktionstypen beobachtet werden ^{6,7,72,71)}.

Überraschend war zunächst, daß unter völlig identischen Bedingungen bei UV-Belichtung der stereoisomeren Bicyclen 12A und 12B in Benzol unterschiedliche Reaktionswege beschriftet werden. Wie die Produktanalyse zeigt, kann die Umlagerung des exo-Acetoxy-Isomeren 12B nur nach Weg 1 über Öffnung der C^1-C^5 -Bindung und konkurrierende Substituentenwanderung zu den phenolischen Folgeprodukten 11 und 71 erklärt werden.



Hingegen geht der endo-Acetoxy-Bicyclus 12A allein in das o-Chinolacetat 14 über, was die Annahme einer Keten-Zwischenstufe nahelegt.



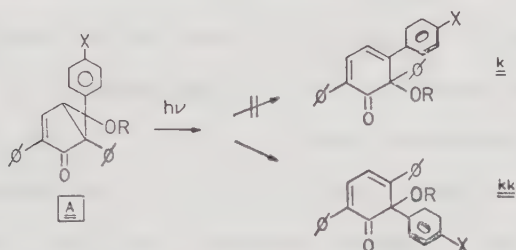
Zwar ist dieses Reaktionsergebnis gleichfalls über C^1-C^5 -Bindungsspaltung (nach Weg 1) und Wanderung der Acetoxygruppe interpretierbar, doch muß eine Gerüstumlagerung von 12A (über Weg 2) für die Bildung von 14 verantwortlich sein, wie sich durch Be-
 lichtung des analogen Bicyclohexenons 28A ¹²⁾ beweisen ließ. Das
 daraus hervorgehende o-Chinolacetat 75 hat die Konstitution kk
 (vergleiche Tabelle 7), die nur mit einer Gerüstumlagerung ver-
 einbar ist. Der Nachweis der Struktur des gebildeten o-Chinol-
 acetats ist mit Hilfe der Massenspektrometrie zu führen.

Der bei o-Chinoläthern und 6-Methoxy-Bicyclen stets stark aus-
 geprägte Massenpeak für Acylkationen RCO^+ ⁶⁾ entspricht dem
 Substitutionsmuster an C^6 und wird auch bei den entsprechenden
 Acetoxy-substituierten Verbindungen beobachtet. Befindet sich an
 C-Atom 6 anstelle eines unsubstituierten Phenylrestes eine

p-Bromphenyl-Gruppe, so tritt - wie beim vorliegenden o-Chinol-
acetat 75 - der Acylpeak statt bei m/e 105 bei m/e 183 und 185 auf:

Tabelle 7

Acyl-Massenpeaks von o-Chinol- und Bicyclus-Derivaten bei
Substituentenvariation



o-Chinol-Derivat a)

m/e [%]

Nr.	X	R	105	135	183 u. 185
<u>14</u>	H	COCH ₃	100	-	-
<u>60</u>	Br	CH ₃	6	-	94
<u>75</u>	Br	COCH ₃	18	-	82
<u>76</u>	H	CH ₃	96	4	-
<u>77</u>	OCH ₃	CH ₃	16	84	-

Bicyclus-Derivat a)

m/e [%]

<u>12A</u>	H	COCH ₃	100	-	-
<u>28A</u>	Br	COCH ₃	7	-	93
<u>34A</u>	H	CH ₃	100	-	-
<u>36A</u>	Br	CH ₃	4	-	96
<u>78A</u>	OCH ₃	CH ₃	-	100	-

a) Die Strukturen der Ätherderivate sind durch unabhängige Synthesen gesichert ³⁵⁾.

Die folgenden Untersuchungen gelten den nach obigem Reaktions-
schema als reaktive Zwischenstufen erwarteten Dienylketenen bzw.
ketonisierten Phenolderivaten.

4.2.1. Umlagerung über Keten-Zwischenstufen

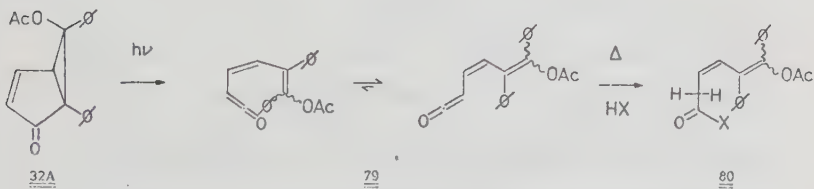
Wie bereits an dem zu 12A strukturell gleichartigen bicyclischen
Äther 36A gezeigt werden konnte ³⁵⁾, darf für die unter Gerüst-
umlagerung verlaufende Bicyclus-Photoisomerisierung eine Keten-
Zwischenstufe angenommen werden.

In der Tat läßt sich das Dienylketen 13 mit Hilfe der Tieftem-
peratur-IR-Technik ¹⁸⁾ direkt nachweisen: Nach 30 min UV-Belich-
tung von 12A in einem Methyltetrahydrofuran-Glas bei -196°C ist
im Tieftemperatur-IR-Spektrum bei gleichzeitig auftretender
Gelbfärbung eine scharfe Keten-Carbonylbande ($\nu_{\text{C}=\text{O}} = 2091 \text{ cm}^{-1}$)
zu beobachten ^{17b, 33) +)}, die beim Erwärmen des Glases zugunsten
der Ketobande von 14 wieder verschwindet. Um auszuschließen, daß
das beobachtete Dienylketen in einem Nebenschluß der cyclo/seco-
Isomerisierung ^{17b)} von 14 entstammt, wurde das o-Chinolacetat
in Parallelversuchen unter völlig analogen Bedingungen belichtet.
Es zeigte sich, daß die Ketenbildung bei -196°C wesentlich lang-

+) Andere Autoren ²³⁻²⁵⁾ haben bei Direktnachweisen ähnlicher
Ketene vergleichbare Bandenlagen gefunden.

samer erfolgt ^{+) (erst nach mehreren Stunden Ausbildung einer schwachen Bande, die ebenfalls bei Erwärmen wieder verschwindet). Auf Grund der unterschiedlichen Keten-Bildungsgeschwindigkeiten darf 13 als echte Zwischenstufe der Umlagerung von 12A zu 14 angesehen werden.}

Aus dem stereoisomeren exo-Acetoxy-Bicyclus 12B kann unter denselben Bedingungen kein Keten erzeugt werden. Belichtet man dagegen den diarylierten endo-Acetoxy-Bicyclus 32A bei -160°C in Methyltetrahydrofuran, so tritt ebenfalls eine scharfe Keten-Absorptionsbande auf ($\nu_{\text{C}=\text{O}} = 2108 \text{ cm}^{-1}$); allerdings wird beim Erwärmen der Probe keine Gelbfärbung beobachtet, wie sie bei Cyclisierung zum entsprechenden o-Chinolacetat auftreten müßte. Wahrscheinlich bewirkt die unsubstituierte C^2 -Position - 79 ist vom Aldoketen-Typ - eine bevorzugte Orientierung in die gestreckte Molekülform. Diese sollte für die Cyclisierung ungünstig sein und sich möglicherweise nur noch in Abfangreaktionen (u.U. Dimerisierung) stabilisieren können. Auch in abs. Toluol gibt es keinen Hinweis auf 2,4-Cyclohexadienon-Bildung.



^{+) Die Ketenbildungsgeschwindigkeit aus 14 kann bei Belichtung unter leichtem Antauen der Matrix wesentlich beschleunigt werden ¹²⁾.}

Tabelle 8

IR-Daten von Bicyclo[3.1.0]hexenonen und daraus photochemisch erzeugten Dienylketenen (in MTHF)

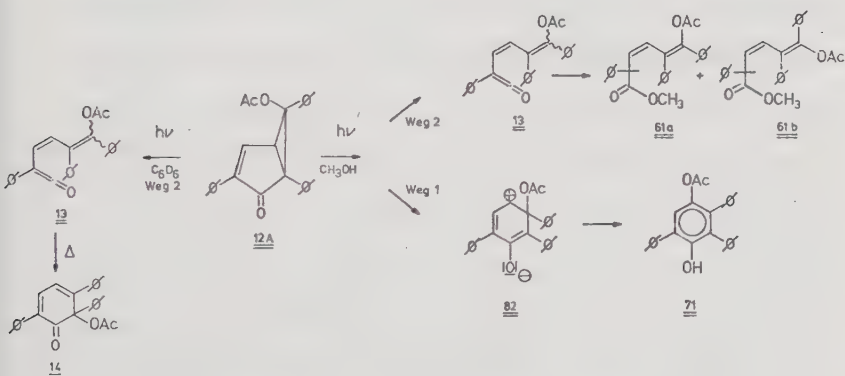
Bicyclus	Temp. [°C]	Belich- tungs- zeit [min]	IR-Banden [cm ⁻¹]					
			Bicyclus		Nr.	Dienylketen		
			$\nu_{\text{C=O}}$ Keton	$\nu_{\text{C=O}}$ Ester		$\nu_{\text{C=C=O}}$	$\nu_{\text{C=O}}$ Ester	
	<u>12A</u>	-196	30 a)	1707 1756	<u>13</u>	2091	1740	
	<u>32A</u>	-160	5 b)	1708 1755	<u>79</u>	2108	1736 1731	
	<u>34A</u>	-196	75 a)	1714 -	<u>81</u>	2070	-	
	<u>38A</u>	-100	5 c)	1714 -	<u>125</u>	2093	-	
	<u>40A</u>	- 80	5 c)	1703 -	<u>66</u>	2095	-	

a) TQ 150, Hanau; beidseitig; b) HBO 500/2, Filter WO 305;

c) HBO 200 W

Die spektroskopisch direkt beobachteten Dienylketene sind auch mit einem geeigneten Nucleophil abzufangen und so indirekt zu beweisen. In Gegenwart von Methanol erhält man anstelle des 2,4-Cyclohexadienons 14 als Abfangprodukt des Ketens 13 ein 1:1-Isomerengemisch von Hexadiensäuremethylestern 61a und

61b^{+) . Die Ester können nicht einer cyclo/seco-Isomerisierung des o-Chinolacetats 14 entstammen, da dann ein Ester-Isomeres bevorzugt gebildet werden müßte, wie analoge Untersuchungen am o-Chinolacetat 14 bestätigen (vergleiche Abschnitt 5.2.). Daneben entsteht zu 36% triaryliertes Hydrochinon-monoacetat 71, dessen Bildung nur über Substituentenwanderung erklärt werden kann. Beispiele aus der Literatur zeigen ⁴⁾, daß polare protische Lösungsmittel die Ausbildung einer zwitterionischen Struktur gegenüber der Ketenbildung begünstigen.}



Das steht in Einklang mit dem Ergebnis der Belichtung von 12A in dem noch stärker polaren Trifluoräthanol ⁺⁺⁾: neben dem

^{+) Die Zuordnung der isomeren Ester erfolgt in Anlehnung an die Daten der vergleichbaren Dimethylamide (siehe Abschnitt 5.3.).}

^{++) Die Nucleophilie von Trifluoräthanol reicht zur Ausbildung von Ketenabfangprodukten nicht aus.}

o-Chinolacetat 14 (46%) steigt der Anteil an Hydrochinon-monoacetat 71 auf 54% im Belichtungsgemisch (siehe Tabelle 9). Allerdings ist beachtlich, daß selbst in derartig polarem Medium noch in so hohem Maße Gerüstumlagerung erfolgt.

Tabelle 9

Substituentenwanderung und Gerüstumlagerung bei der Photolyse von 12A in Abhängigkeit von der Lösungsmittel-Polarität

Lösungsmittel	E_T -Wert ⁷³⁻⁷⁵⁾ [kcal/Mol]	Gerüstumlagerung [%]	Substituenten- wanderung ^{a)} [%]
Benzol	35.8	100	0
Isopropanol	48.6	77	23
Methanol	55.0	64	36
Trifluor- äthanol	68.5 ^{b)}	46	54

a) ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt; b) errechnet aus ρ -Wert ⁷⁶⁾.

Proportional mit den E_T -Werten ⁷³⁻⁷⁵⁾ der Lösungsmittel nimmt auch die Substituentenwanderung zu ⁺⁾ . Diese Beobachtung steht in Einklang mit den Ergebnissen an anderen Bicyclohexenonen ⁶⁾.

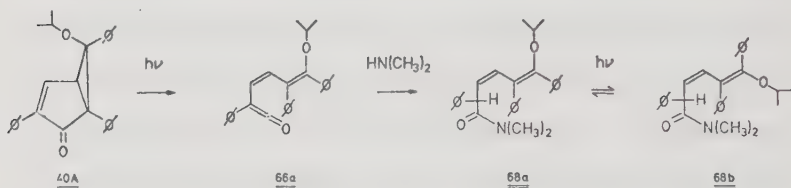
⁺⁾ In Benzol/Methanol-Gemischen verschiedener Zusammensetzung läßt sich der gleiche Effekt beobachten (siehe Tabelle 23).

Die durch Methanolzusatz gebildeten stereoisomeren Hexadiensäuremethylester liegen von vornherein in annähernd gleicher Menge vor, was auf ein bereits isomerisiert auftretendes Keten 13 hindeuten kann. Elektronenangeregte Moleküle vom Isomerentyp A können bei Annahme einer synchronen Umlagerung sowohl unter Inversion als auch Retention an C⁶ öffnen. Offenbar ist in diesem Beispiel keiner der beiden Prozesse besonders bevorzugt ⁺⁾ . Anders ist das jedoch im Falle des endo-i-Propoxy-Bicyclus' 40A, der ebenfalls photochemisch unter Gerüstumlagerung isomerisiert. Hier ist eine bevorzugte Konfiguration der Keten-Zwischenstufe zu beobachten: 40A zeigt bei Tieftemperatur-Belichtung in MTHF bei -80°C eine starke Keten-Carbonylbande ($\nu_{\text{C=O}} = 2095 \text{ cm}^{-1}$), die beim Erwärmen wieder verschwindet. Wird in Gegenwart von Dimethylamin belichtet, so kann nach 50 min das Hexadiensäureamid 68a zu 70% im Gemisch mit dem anderen Isomeren beobachtet werden ⁺⁺⁾. 68a stimmt mit dem aus 40A thermisch erzeugten Amid in allen Daten überein. Die Bildung von

⁺⁾ Es kann in diesem Fall jedoch nicht sicher ausgeschlossen werden, daß ein Isomeres bevorzugt, das zweite dagegen als Photoprodukt aus diesem gebildet wird.

⁺⁺⁾ Bei Belichtung des entsprechenden o-Chinoläthers 67 entsteht in Anwesenheit von Dimethylamin gerade bevorzugt 68b (siehe Abschnitt 5.2.1).

68b ist auf nachträgliche cis-trans-Isomerisierung zurückzuführen (Photoisomerisierungs-Gleichgewicht in C_6D_6 68a : 68b = 55 : 45).

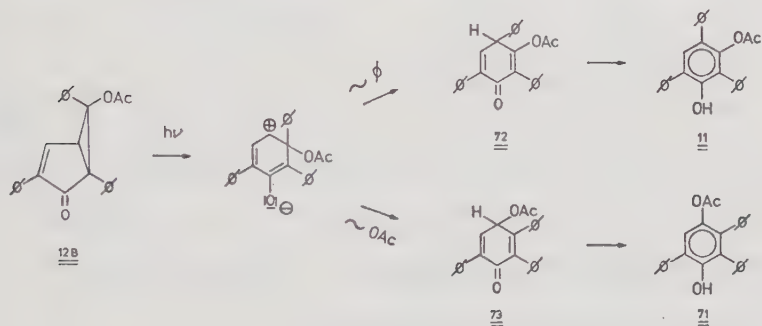


Das erstaunliche Ergebnis dieser Beobachtung ist, daß die photochemische und thermische Ringöffnung von 40A zu dem gleich konfigurierten, thermodynamisch ungünstigeren Keten 66a führt. Mit diesem Befund kann die Diskussion einer diradikalischen Bindungsspaltung beim Übergang zum Keten ausgeschlossen werden.

4.2.2. Umlagerung über ketonisierte Phenole

Wie schon angedeutet, kann durch Belichtung des zu 12A stereoisomeren exo-Acetoxy-Bicyclus' 12B kein Keten erzeugt werden. Vielmehr sind die intermediär gebildeten Ketontautomeren von Phenolen, 72 und 73, nebeneinander nachweisbar ^{13,14}). Die bei Belichtung von 12B im IR-Spektrum (MTHF, $-75^\circ C$) auftretenden Carbonylabsorptionen (1647 und 1662 cm^{-1}) sind vergleichbar mit Chinolbanden für 24 ³⁸) (1645 und 1667 cm^{-1}). Im 1H -NMR-Spektrum (abs. C_6D_6 , $21^\circ C$) des Belichtungsgemisches von 12B beobachtet man zwei CH_3 -Signale bei 1.22 (für 72) und 1.40 ppm

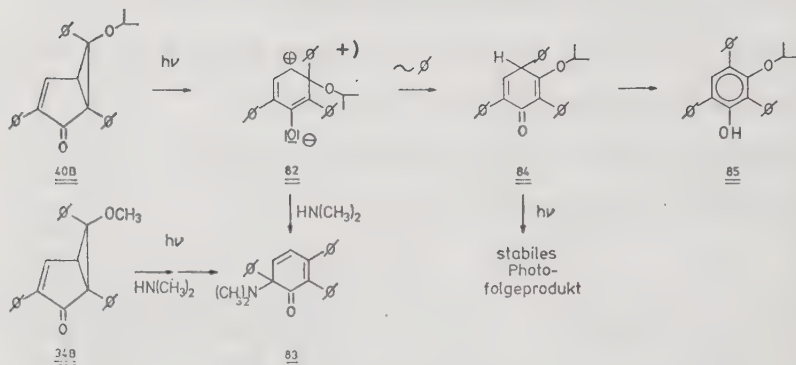
(für 73), die sich bei Lichtausschluß in die Methylsignale der Phenole 11 und 71 umwandeln (Halbwertszeit für 72 ca. 90 min, für 73 ca. 800 min). Nur für eines der Ketontautomeren, vermutlich 72, ist das tert. Proton bei 4.80 ppm ($J = 4.5$ Hz) sichtbar, ein Dublett bei 6.59 ppm ($J = 4.5$ Hz) kann dem Vinylproton in 72 und 73 zugeordnet werden.



Im protonenhaltigen Medium (Feuchtigkeitsspuren, Methanolzusatz) erfolgt sofortige Isomerisierung zu den entsprechenden Phenolen, was auf einen Protonierungs-Deprotonierungs-Mechanismus für die Umwandlung schließen läßt.

Der zu 12B ätheranalogue Bicyclus 40B zeigt nur Phenylgruppenwanderung in die freie C^4 -Position. In protonenhaltigem Medium (Methanolzusatz) wird 85 (δ i-Propyl- CH_3 0.64 ppm) als einziges Photoprodukt isoliert. Ein daneben in C_6D_6 auftretendes zweites Produkt (δ i-Propyl- CH_3 1.01 ppm) muß demnach einer nachfolgenden Photoumlagerung aus dem angereicherten ketonisierten Phenol 84 (δ tert.H 4.15, Vinyl-H 6.60 ppm) entstammen. Ähnliches hat

W.Seifert für die entsprechenden Methoxy-Bicyclen beobachtet ³⁵⁾.

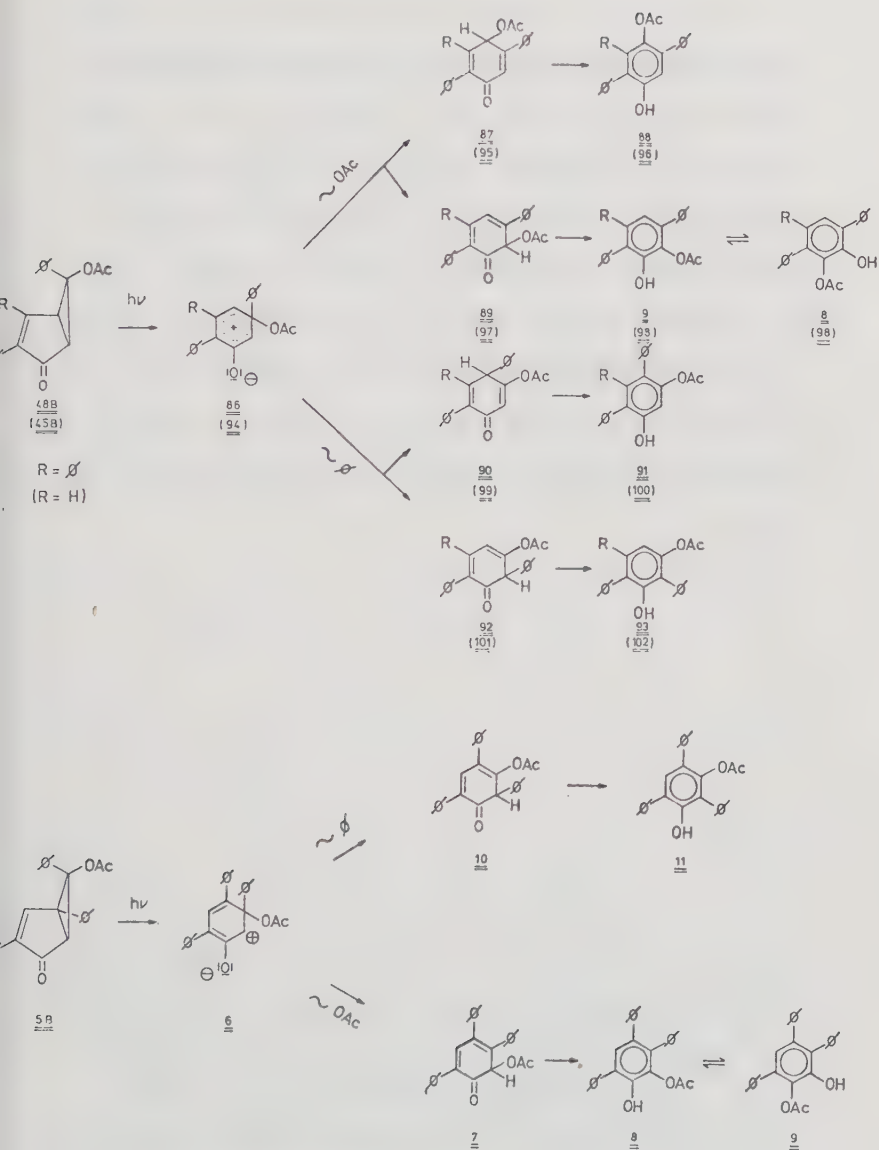


Wird 40B oder 34B in Gegenwart von Dimethylamin belichtet, bilden sich wahrscheinlich Abfangprodukte der zwitterionischen Zwischenstufe 82, die nach einiger Zeit unter Abspaltung des Alkohols in das o-Chinolamin 83 übergehen ⁷⁷⁾.

In diese Befunde fügen sich die Ergebnisse für die Bicyclohexenone 45B und 48B, sowie 5B ⁷¹⁾ ein ⁺⁺⁾, die alle eine endo-Phenylgruppierung aufweisen.

+) Die hier und an anderen Stellen dieser Arbeit gewählte Formulierung der zwitterionischen Zwischenstufe beschreibt die mögliche Ladungsverteilung nur unvollständig. Eine weitgehende Delokalisierung von positiver und negativer Ladung über die sp^2 -Zentren ist wahrscheinlich.

++) Das Reaktionsschema für 5B gilt ganz analog für den gleich substituierten Methoxy-Bicyclus 69B.



Von den vier möglichen Isomerisierungsprodukten, die aus 45B und 48B durch direkte Substituentenwanderung zugänglich sein können, werden jeweils nur drei - 9, 88, 93 bzw. 96, 98, 102 - beobachtet; 91 und 100 treten nicht in nachweisbaren Mengen auf. Die Ketontautomeren der Phenole sind auf Grund ihrer unterschiedlichen Beständigkeit zum Teil nur schwer zu fassen. Bei der Zuordnung mußte vielfach von den Produkten auf die Zwischenstufen zurückgeschlossen werden. Bemerkenswert ist das hier erstmals NMR-spektroskopischer Beobachtung zugänglich gemachte ketonisierte Phenol 97 des linear konjugierten Typs ⁺⁾ .

⁺⁾ Die linear konjugierten ketonisierten Phenole 10 und 103 wurden von D.Lemmer bereits IR-spektroskopisch beobachtet ^{61,71)}, ein NMR-spektroskopischer Nachweis konnte wegen der geringen Stabilität der Verbindungen jedoch nicht erbracht werden.

Tabelle 10

IR- und NMR-Daten direkt beobachteter ketonisierter Phenole

Ketonisiertes Phenol	NMR (C ₆ D ₆ , 21°C)				IR [cm ⁻¹] ν _{C=O} Keton	t _{1/2} [min]	
	δCH ₃	δH _a [ppm]	δH _b	J _{ab} [Hz]			
 <chem>CC(=O)c1cc(OC)ccc1O</chem>	1071) ==	-	-	-	1674 a) Gelbfärbung	30(-50°C)	
 <chem>CC(=O)c1cc(OC)ccc1O</chem>	72 ==	1.22	4.80	6.59	4.5	1647 b) 1662	90(21°C)
 <chem>CC(=O)c1cc(OC)ccc1O</chem>	73 ==	1.40	-	6.59	4.5	1647 b) 1662	800(21°C)
 <chem>CC(=O)c1cc(OC)ccc1O</chem>	84 ==	0.56	4.15	6.60	4.5	1651-3 c)	480(21°C)
 <chem>CC(=O)c1cc(OC)ccc1O</chem>	97 ==	1.97	6.53 d)	-	-	1677 e) 1673 Gelbfärbung	60(-100°C)
 <chem>CC(=O)c1cc(OC)ccc1O</chem>	10371) ==	-	-	-	-	1650 a) Gelbfärbung	5(-50°C)

a) C_6H_6 , abs., -50°C; b) MTHF, -75°C; c) MTHF, -50°C;

d) $Toluol-d_8/CDCl_3$ (1:2), -60°C; e) MTHF, -100°C.

Die photochemische Erzeugung ketonisierter Phenole des gekreuzt konjugierten Typs aus bicyclischen Vorstufen ist bei Tri-*t*-butylsystemen bereits länger bekannt ^{13,14)} +). Deren spektroskopische Daten stehen in Einklang mit den hier gefundenen Werten.

In dem nach Zimmerman als Typ-B-Umlagerung von Bicyclo[3.1.0]hexenonen bezeichneten Mechanismus spielen polare Zwischenstufen eine zentrale Rolle ⁷⁸⁾ ++), an deren Existenz seit ihrer unabhängigen chemischen Erzeugung ^{1b)} kein Zweifel mehr bestehen dürfte. Daher ist bei Belichtung von Bicyclohexenonen eine starke Abhängigkeit der Produktbildung von der Lösungsmittelpolarität zu erwarten, wie bereits am Bicyclus 12A im vorangehenden Abschnitt demonstriert werden konnte.

Betrachtet man zunächst das Wanderungsverhältnis $\frac{\text{Acetat}}{\text{Phenyl}}$ bei Belichtung der *exo*-Acetoxy-Bicyclen in Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität, so ist eine deutliche Bevorzugung der Acetatgruppen-Wanderung mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels zu beobachten.

Bei 12B steigt das Verhältnis $\frac{\text{Acetatwanderung}}{\text{Phenylwanderung}}$ von 1.2 (in abs.

⁺⁾ Siehe dort weitere Literatur zu nicht-photochemisch erzeugten ketonisierten Phenolen.

⁺⁺⁾ Das bei Belichtung von 34B und 40B in Dimethylamin erhaltene 6-Amino-cyclohexadienon 83 spricht ebenfalls für eine zwitterionische Zwischenstufe.

C_6D_6) auf 6.9 (bei 17 Vol% Methanolzusatz), bei 48B von 7.5 (in abs. C_6D_6) auf 24.6 ($C_6D_6/CD_3OD = 1:1$); auch bei 45B liegt dieses Wanderungsverhältnis in abs. Benzol bereits bei 7.3.

Belichtungen von 45B und 48B in Dioxan/2N HCl-Lösungen zeigen nur noch Acetatgruppen-Wanderung.

Im Schema der Reaktionswege wurde bewußt darauf verzichtet, auch die Möglichkeit von Substituentenwanderungen in eine bereits von einem größeren Substituenten (Phenylrest) besetzte Nachbarposition einzubeziehen. Derartige Produkte sind denkbar, wurden im Rahmen dieser Untersuchung allerdings nie beobachtet.



In den Bicyclen 45B und 48B sind jeweils beide benachbarten Positionen frei, so daß prinzipiell vier Produkte entstehen können (fünf Produkte bei 48B, da 8 und 9 immer im Gleichgewicht vorliegen). Belichtet man 45B in abs. Benzol, so wird nur Wanderung in die o-Position beobachtet (88% 3,6-Diphenyl-brenzcatechin-acetat, 12% 2,6-Diphenyl-resorcin-monoacetat-(3)).

In Dioxan/2N HCl ist dagegen die Wanderung in die p-Position bevorzugt; hierbei wandert allerdings ausschließlich die Acetatgruppe. Das Produkt der Phenylwanderung in p-Position

wird nicht beobachtet. Die gleichen Ergebnisse liefert 48B:
Zunehmende Lösungsmittelpolarität begünstigt Wanderung in
p-Position und führt ebenfalls zu verminderter Phenylgruppen-
Wanderung, Produkt 91 kann in den Belichtungsgemischen nicht
nachgewiesen werden.

Tabelle 11

Produktzusammensetzung bei Belichtung von 48B in Lösungsmitteln
zunehmender Polarität

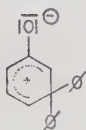
Lösungsmittel C_6D_6 / CD_3OD		Wanderung in p-Position <u>88</u> [%]	Wanderung in o-Position <u>8+9</u> [%] <u>93</u> [%]	
100	0	7.5	80.4	11.7
99	1	5.6	81.6	9.5
75	25	13.2	81.3	5.2
50	50	16.0	80.1	3.9

Besonderes Interesse verdient die zunehmende Wanderung des
Substituenten in die p-Position bei steigender Lösungsmittel-
polarität.

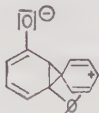
MO-Berechnungen ^{3,79)} an Zwitterionen des Typs 1 ergeben für
die p-Position ein größeres Ladungsdefizit als für C^2 , so
daß aus diesem Grund Wanderung des Phenylrestes nach C^4 er-
wartet werden könnte. Rechnungen für Übergangszustände (11 und

111) weisen allerdings eine geringere Energie für 11 aus, wonach eine Phenylwanderung in o-Position bevorzugt wäre.

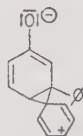
Dieses Ergebnis läßt sich bei Verwendung aprotischer Lösungsmittel auch experimentell bestätigen ^{1b)}.



I



II



III

Wird jedoch das Zwitterion protoniert (Aufhebung der Enolat-Delokalisierung), ist der 111-Übergangszustand energetisch günstiger, was hauptsächlich Wanderung in C⁴-Position zur Folge haben sollte. Produktanalysen der Belichtungen von 6,6-Diphenyl-bicyclo[3.1.0]hexenon 3 in Dioxan/HCl bestätigen diese Rechnungen ³⁾.

Trotz der nicht unwesentlichen Einflüsse zusätzlicher Substituenten auf das beschriebene Zwitterion lassen sich die Ergebnisse der MO-Rechnungen qualitativ auch auf die Systeme 45B und 48B übertragen. Nur so kann die ungewöhnliche Umkehr der bevorzugten Wanderungsrichtung in stark protischen Lösungsmitteln erklärt werden (siehe Tabelle 12).

Tabelle 12

Richtung der Substituentenwanderung in Lösungen unterschiedlicher
Protonenkonzentration

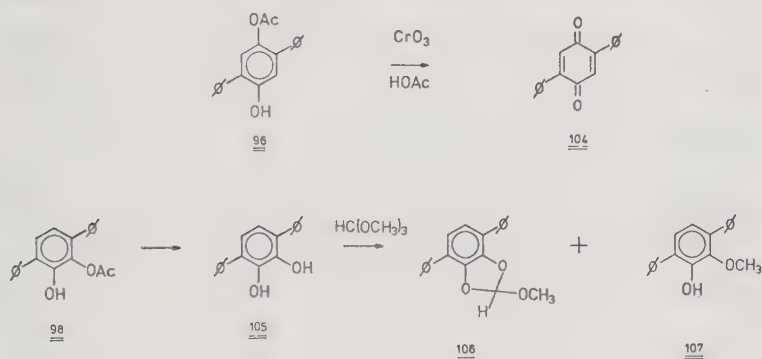
45B ===		Substituentenwanderung [%]	
		p-Position	o-Position
Benzol, abs.		0	100
Dioxan/2N HCl 20 : 25		80	20

48B ===		Substituentenwanderung [%]	
		p-Position	o-Position
Benzol, abs.		7.5	92.5
Dioxan/2N HCl 100 : 40		52	48

Die bei den Belichtungen auftretenden Phenolderivate konnten entweder durch unabhängig synthetisierte Vergleichssubstanzen oder durch Überführung in bekannte Verbindungen identifiziert werden.

11 und 71 wurden bereits früher beschrieben ⁶⁾. Die im Gleichgewicht auftretenden Brenzcatechin-Derivate 8 und 9 sind ebenfalls bekannt ⁶⁾, allerdings verschiebt sich das Gleichgewicht beider Formen in methanolhaltigem Benzol zugunsten von 8 (56%).

Die Diacetate von 71 und 88 sind identisch; das Diacetat von 93 stimmt mit der von W.Ried ⁸⁰⁾ auf unabhängigem Wege synthetisierten Verbindung überein. Das diarylierte Hydrochinon-Derivat 96 läßt sich durch Überführung in das 2,5-Diphenyl-p-benzochinon 104 ⁸¹⁾ sicher beweisen; die Brenzcatechinstruktur von 98 wird durch Darstellung des Benzodioxols 106 gesichert ⁸²⁻⁸⁴⁾.



Wie nachfolgende Tabelle zeigt, können zur Strukturen-Zuordnung der dargestellten Phenolderivate bereits die unterschiedlichen ¹H-NMR-Verschiebungen der Acetat-Methylgruppen herangezogen werden. Infolge der verschiedenartigen Abschirmung durch benachbarte Phenylgruppen ergibt sich damit eine gute Struktursonde. So ist auch eine Zuordnung des nur im Gemisch beobachteten Resorcin-Derivats 102 möglich.'

Tabelle 13

¹H-NMR-Daten von Acetat-Methylgruppen in Phenolderivaten bei unterschiedlicher Phenyl-Substitution (in CDCl₃ δ(ppm))

Verbindung	kein δ	Nachbarpositionen ein δ ^{a)}	zwei δ	drei δ ^{b)}
11			1.70	
70	2.27			
71		1.90		
88				1.64
98		2.13		
102		1.96		
108	2.27		1.75	
109			1.70	
110		2.09		
111 80)				1.52
112 80)		1.93		1.53
113		1.93		
114		2.08		
115		1.92		1.64
116		1.96 2.10		
117				1.68

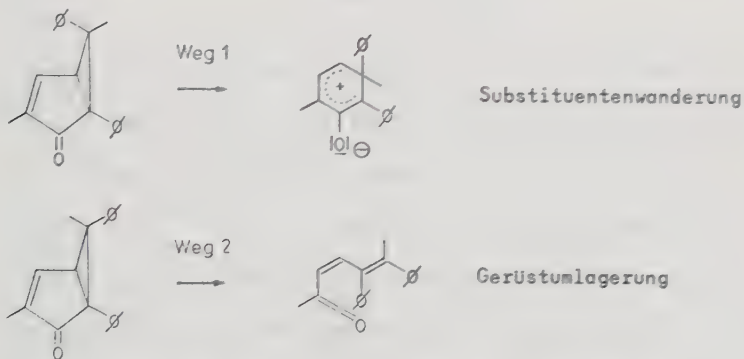
a) Die relativ breite Streuung der chemischen Verschiebung bei nur einem Phenylnachbarn ist durch den unterschiedlichen Einfluß des zweiten OH- bzw. OAc-Substituenten bedingt. Messungen an Naphthalin-analogen Systemen zeigen vergleichbare Effekte. b) Auf einer Seite befinden sich zwei einander benachbarte Phenylgruppen.

4.3. Korrelation von Strukturmerkmalen und Reaktionsweise der Bicyclohexenone

Der signifikante Unterschied im photochemischen Verhalten stereoisomerer Bicyclohexenone provoziert die Frage nach den Gründen für die auftretenden Reaktionswege.

Mit den hier untersuchten Diastereomeren-Paaren 12A/12B und 40A/40B, sowie den Ergebnissen an anderen Bicyclohexenonen wird die Fragestellung auf das Substitutionsmuster am Cyclopropanring zurückgeführt ⁸⁶⁾:

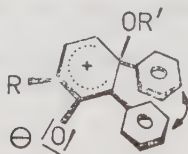
Ganz allgemein bilden sich photochemisch aus Bicyclen mit trans-Diaryl-Cyclopropan-Gruppierung Phenole nach Weg 1, aus Bicyclen mit entsprechender cis-Diaryl-Anordnung Cyclohexadienone nach Weg 2.



Aus der sehr viel höheren Photoumlagerungsgeschwindigkeit der endo-Aryl-Bicyclen gegenüber den exo-Aryl-Isomeren kann gefolgert werden, daß die Substituentenwanderung über Weg 1 der

eigentlich geforderte Prozeß ist, die Gerüstumlagerung über ein Keten nach Weg 2 - die auch bei der thermischen Umlagerung eintritt - dagegen nur eine Ausweichreaktion darstellt.

Betrachtet man den Übergangszustand im Typ-B-Mechanismus der Bicyclohexenone, so müssen sperrige Substituenten in exo-Stellung an C⁶ bei gleichzeitiger Arylsubstitution (auch eine t-Butyl-Gruppe ist denkbar) in 1- oder 5-Stellung am Fünfring aus sterischen Gründen zu einer Erhöhung der Aktivierungsenergie beitragen. Das kann zur Folge haben, daß dieser Reaktionsweg überhaupt nicht mehr beschritten wird; die Ausweichreaktion läuft über Weg 2 ab.



Fehlt dagegen ein Aryl- bzw. t-Butyl-Substituent in Position 1 oder 5, so läuft die Reaktion auch mit sperrigen Gruppen an C⁶ stets nach dem Substituenten-Wanderungsmechanismus ab.

Ähnliche Überlegungen stellten Rodgers und Hart ¹⁶⁾ zum Übergangszustand der Typ-A-Cyclohexadienon-Umlagerung an und erklärten damit die bevorzugte Bildung bestimmter Bicyclus-Stereoisomeren aus 2,5-Cyclohexadienonen. Die verschiedenen Reaktionswege für die in der Tabelle zusammengefaßten Beispiele lassen sich zwanglos mit dieser Annahme deuten.

Tabelle 14

Bicyclus	Reaktionstyp	Lösungsmittel	Literatur
 3 ==	Substituenten- wanderung	Dioxan/Wasser	4)
 12A ===	Gerüstumlagerung	Benzol ^{a)}	
 32A ===	" "	b) MTHF Toluol	
 34A ===	" "	Benzol	35)
 40A ===	" "	"	
 58 ==	Substituenten- wanderung	"	7)
 12B ===	" "	"	
 348 ===	" "	"	35)
 40B ===	" "	"	
 45B ===	" "	"	
 48B ===	" "	"	
 69B ===	" "	"	61)
 118B ===	" "	Benzol/Methanol	13,14,16)

a) In Methanol bzw. Trifluoräthanol wird auch Substituentenwanderung beobachtet.

b) Wie bei der Gerüstumlagerung wird eine Keten-Zwischenstufe beobachtet, eine Cyclisierung des Ketens findet jedoch nicht statt.

Die hier zur Diskussion stehenden Energiedifferenzen, welche letztlich den Reaktionsweg bestimmen, können nicht besonders groß sein. Bereits eine Änderung der Polarität des Lösungsmittels kann den Reaktionsverlauf in eine andere Richtung lenken, wie das Beispiel 12A zeigt. Im polaren Methanol und noch stärker in Trifluoräthanol wird offenbar der Effekt der sterischen Hinderung der Phenylgruppen durch einen elektronisch begünstigten Übergangszustand aufgewogen, wodurch schließlich beide Reaktionswege möglich sind (siehe Abschnitt 4.2.1.). Wird der Substituent am C⁶-ständigen Sauerstoffatom vergrößert, so sollten auch Bicyclen des Strukturtyps B photochemisch über Gerüstumlagerung reagieren. In der Tat beobachtet man am exo-i-Propoxy-Bicyclohexenon 40B im Tieftemperatur-IR-Spektrum geringfügige Bildung von Dienylketen parallel zur Hauptreaktion nach Weg 1⁺⁾ . Bei Photolyse in Dimethylamin-Lösung kann dieses Keten als Gemisch der isomeren Amide abgefangen werden (14%); beim entsprechenden exo-Methoxy-Bicyclus 34B treten derartige Abfangprodukte nicht auf⁷⁷⁾.

Auf der Suche nach Modellsubstanzen, deren exo-Position durch einen noch größeren Substituenten am Sauerstoff besetzt ist, schien die exo-t-Butoxy-Verbindung geeignet. Versuche zur Dar-

⁺⁾ Bei den anderen hier untersuchten Bicyclen vom Strukturtyp B wird kein Dienylketen beobachtet.

stellung über den üblichen Syntheseweg ^{37,38)} erwiesen sich jedoch als erfolglos ⁺⁾ . Auch zu dem Hexaphenyl-Bicyclohexenon (alle Positionen phenylsubstituiert), dessen photochemisches Verhalten in diesem Zusammenhang interessiert hätte, konnte durch Addition von Diphenyldiazomethan an Tetracyclon ⁸⁷⁾ kein präparativer Zugang gefunden werden.

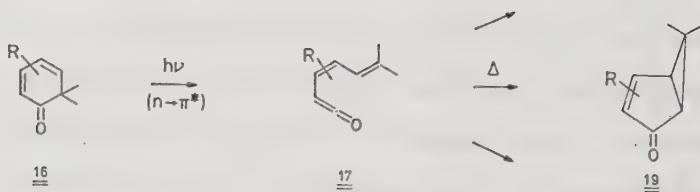
5. Reaktive Zwischenstufen im photochemischen Umlagerungs- mechanismus mono-, di- und triarylsubstituierter 2,4-Cyclohexadienone

5.1. Alternative Mechanismen

Die photochemische Darstellung von Bicyclo[3.1.0]hexenonen aus Cyclohexa-2,4-dienonen ist auf zwei elektronisch verschiedenen Wegen möglich.

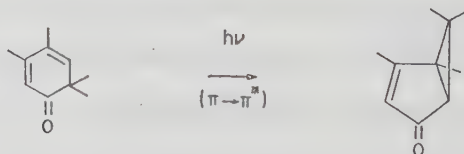
Die allgemein bekannte Methode verläuft über lichtinduzierte cyclo/seco-Isomerisierung zu Dienylketenen, die ihrerseits bei geeigneter Substitution und entsprechenden Reaktionsbedingungen thermisch unter Cycloaddition zu Bicyclen abreagieren können ^{5-7,19,25-32)}. Typisch für diesen Reaktionstyp ist die elektronische Anregung im $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang.

⁺⁾ Möglicherweise sind sterische Gründe und die Stabilität des Trimethylcarbenium-Ions für die nicht erfolgende Verätherung verantwortlich.



Bei Verwendung extrem polarer Lösungsmittel wie Trifluoräthanol ist es möglich, die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande von 2,4-Cyclohexadienonen gegenüber der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande bathochrom zu verschieben, was letztlich eine Änderung des elektronisch angeregten Zustandes zur Folge haben kann (17b). So erhält man bei Belichtung bestimmter alkylierter 2,4-Cyclohexadienone bicyclische Produkte, bei deren Bildung keine Keten-Zwischenstufen durchlaufen werden (34, 88).

Photoreaktionen dieses Typs sind als Oxa-di- π -methan-Umlagerungen anzusehen (89, 90); obwohl die gleichen Produkte erhalten werden, unterscheiden sie sich von cyclo/seco-Isomerisierungen außer in der charakteristischen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung durch Fehlen der Keten-Zwischenstufe.



UV-Messungen aller hier untersuchten arylierten 2,4-Cyclohexa-dienone zeigen in Lösungsmitteln verschiedener Polarität (auch Trifluoräthanol) offenbar keine so entscheidende bathochrome Verschiebung der $\pi \rightarrow \pi^*$ - gegenüber der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande, daß ein Wechsel des Reaktionstyps zur Oxa-di- π -methan-Umlagerung die Folge wäre. Wahrscheinlich bestimmt der Einfluß der Phenylgruppen im Chromophor dieses Verhalten.

In der Tat werden bei sämtlichen hier studierten Systemen Ketene als Zwischenstufen beobachtet ⁺⁾ . Die Untersuchung dieser Zwischenstufen-Spezies ist von besonderem Interesse, da sie den photochemisch und thermisch aus Bicyclo[3.1.0]hexenonen gebildeten Dienylketenen strukturell analog ist.

⁺⁾ Eine Oxa-di- π -methan-Umlagerung wird damit nicht ausgeschlossen, kann aber für die im folgenden betrachteten Prozesse außer acht gelassen werden.

Tabelle 15

Absorptionsmaxima arylierter 2,4-Cyclohexadienone in
Lösungsmitteln verschiedener Polarität ^{a)}

Verbindung	UV-Absorption $\lambda_{\max}$ (log ϵ)	
	Cyclohexan	Trifluoräthanol
 $\underline{\underline{14}}$	249(3.99), 361(3.97)	261(4.01), 397(3.93)
 $\underline{\underline{44}}$	233(4.00), 333(3.67)	232(4.06), 341(3.44)
 $\underline{\underline{47}}$	233(4.06), 341(3.56)	230(4.13), 302(3.96)
 $\underline{\underline{67}}$	255(4.07), 375(3.96)	270(4.10), 391(3.59)
 $\underline{\underline{119}}$	271(3.37), 303(3.49), 378(2.36)	278(3.74), 300(sh)
 $\underline{\underline{120}}$	261(4.19), 360(3.88)	275(4.34), 394(3.81)

a) vergleiche auch ³⁴⁾

5.2. Photochemisches und thermisches Verhalten arylierter Keten-Zwischenstufen

Die bei Belichtung der o-Chinolderivate intermediär gebildeten Dienylketene können in 2-Methyltetrahydrofuran bei Temperaturen zwischen -60°C und -180°C erzeugt und im Tieftemperatur-IR-Spektrum direkt nachgewiesen werden ^{17b,18,25,33}). Alle hier untersuchten Ketene sind durch eine scharfe Carbonyl-Absorptionsbande im Bereich um $2095\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$ erkennbar.

Während die Ringöffnung zu Ketenen bei 67, 119–123, sowie 44 und 47 unter den angegebenen Bedingungen nahezu quantitativ erfolgt, bildet sich 13b aus 14 hingegen nur zu einem Bruchteil.

Erwärmen auf Raumtemperatur führt zum Verschwinden der Ketenbanden; außer bei 66b und 128b ist bei allen anderen Dienylketenen die thermische Recyclisierung in die o-Chinolacetate auf Grund des erneuten Auftretens ihrer Carbonylabsorptionen direkt zu beobachten. CO-Banden von Bicyclisierungsprodukten sind in diesen Fällen nicht erkennbar. Aus dem Keten 66b bildet sich einheitlich ein bicyclisches Produkt 40B, dem die typische CO-Absorptionsbande bei $1701\text{--}2\text{ cm}^{-1}$ zugeordnet werden kann. Das Isomerisierungsprodukt aus dem Cyan-substituierten Keten 128b zeigt eine Bande bei 1628 cm^{-1} , wofür jedoch bislang keine Zuordnung getroffen werden konnte.

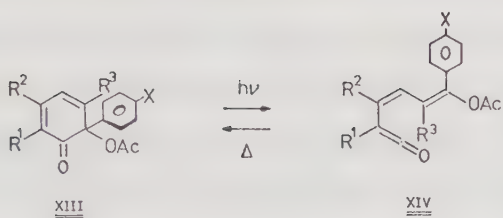
Tabelle 16

IR-Daten für o-Chinolderivate und daraus photochemisch erzeugte Dienylketene (in MTHF)

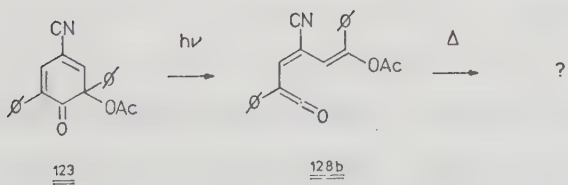
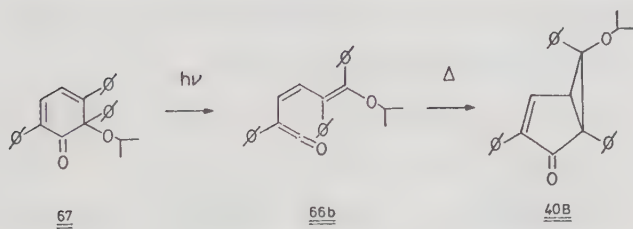
Chinolderivat	Konzentration [mmol/ml]	Beobachtungs- temperatur [°C]	Belichtungszeit [min]	IR - Banden [cm ⁻¹]		Nr.	Dienylketen [cm ⁻¹]	
				Chinolderivat ν _{C=O} Keton	Chinolderivat ν _{C=O} Ester		ν _{C=C=O}	ν _{C=O} Ester
 14 ==	0.05	-150	30 a)	1686-7	1748-9	13b ==	2091	- d)
 44 ==	0.13	-100	3 b)	1685-6	1750	62b ==	2092	1767
 47 ==	0.05	-180	5 c)	1681	1747-8	64b ==	2098-100	1767-9
 67 ==	0.07	-100	1 c)	1677	-	66b ==	2095	-
 119 ==	0.15	-60	3 b)	1683-6	1764	124b ==	2101	1764
 120 ==	0.05	-100	3 c)	1683	1750	126b ==	2099-100	1760
 121 ==	0.05	-100	15 c)	1688 1678	-	125b ==	2093	-
 122 ==	0.05	-100	3 c)	1685	1747	127b ==	2096	1764
 123 ^{91,92} ==	0.07	-100	2 c)	1692	1747	128b ==	2094	1747

a) Belichtung mit TQ 150, Hanau; b) mit HBO 500 W/2, Filter WG 305;

c) mit HBO 200 W; d) Messung zu geringer Konzentration nicht meßbar

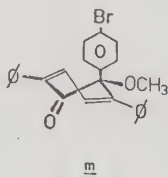
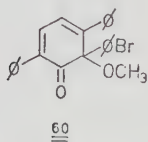


R^1	R^2	R^3	X	XIII	XIV
H	H	H	H	<u>119</u>	<u>124b</u>
∅	H	H	H	<u>44</u>	<u>62b</u>
∅	∅	H	H	<u>47</u>	<u>64b</u>
∅	H	∅	H	<u>14</u>	<u>13b</u>
∅	∅	∅	H	<u>120</u>	<u>126b</u>
∅	H	∅	OCH ₃	<u>122</u>	<u>127b</u>



Eine Aussage über die hier vorweggenommene Konfiguration der Keten-Zwischenstufen ist mit Hilfe der IR-Daten nicht möglich. Grundsätzlich können zwei Ketene durch photochemische Ringöffnung aus 2,4-Cyclohexadienonen hervorgehen. Die durch Photolyse aus den o-Chinolderivaten erhaltenen Produkte (Ester, Amide, Bicyclohexenone) leiten sich jedoch allgemein nur von einem Ketentypus ab.

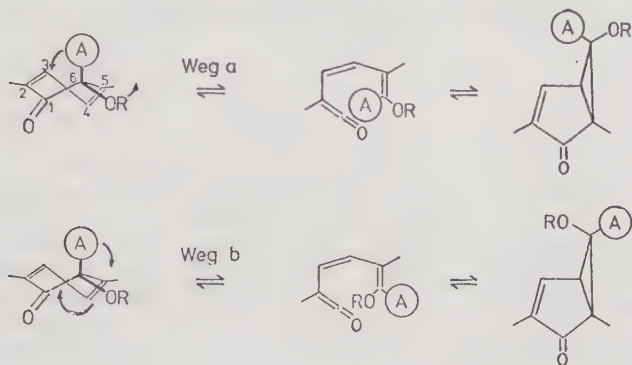
Zur Erklärung dieses hoch-stereoselektiven ⁹³⁾ Verhaltens muß nach Baldwin und Waring ^{47,48)} die nicht-ebene Grundzustandskonformation von 2,4-Cyclohexadienonen herangezogen werden: Ungünstige sterische Wechselwirkungen sind dann am geringsten, wenn ein sperriger Substituent A axial an C⁶ steht; in den hier betrachteten arylierten Systemen müßte A ein Phenylkern sein. Zumindest für den o-Chinoläther 60 hat W. Seifert ⁹⁶⁾ kürzlich mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse dafür den Beweis erbracht, ihm kommt die Konformation m zu.



Ringöffnungen zum 5E-Keten ^{+) nach Weg a sollten deshalb bevor-}

^{+) Diese Nomenklatur gilt nur, wenn die Position 5 nicht mit einem Phenylkern besetzt ist (siehe auch nächste Seite).}

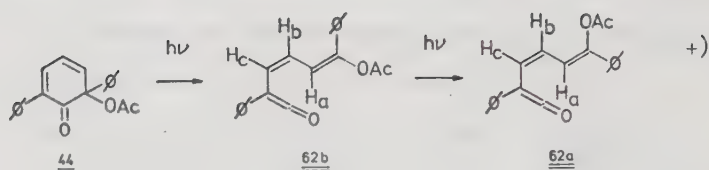
zugt sein, weil sie ausgehend von der Konformation m die geringste Substituentenbewegung bei der Ketenbildung repräsentieren. ⁺⁾



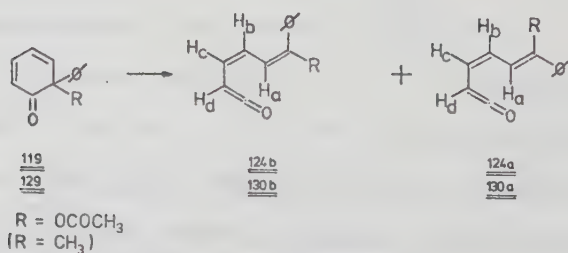
Die ebenfalls denkbare Öffnung zum 5Z-Keten (Weg b) erscheint wegen der dazu notwendigen größeren Substituentenbewegung von untergeordneter Bedeutung.

In der Tat wird dieses Konzept durch experimentelle Befunde an den hier untersuchten arylierten Systemen gestützt. Belichtet man 44 bei -78°C in Toluol- d_8 , so können anhand des ^1H -NMR-Spektrums (-60°C) genauere Aussagen über die Ketenbildung gemacht werden. Wie sich zeigen läßt, wird bis zum quantitativen Umsatz des o-Chinolacetats (ca. 30 min Belichtungszeit) zunächst nur ein einheitliches Dienylketen 62b gebildet (δ_{H_c} 5.35, CH_3 1.48 ppm). Erst nach sehr viel längeren Belichtungszeiten (90 min) beobachtet man im ^1H -NMR-Spektrum ein zweites dazu isomeres Keten, vermutlich 62a (δ_{H_c} 5.43, CH_3 1.58 ppm); dieses muß einer nachträglichen Photoisomerisierung entstammen.

⁺⁾ Auch neuere theoretische Arbeiten stehen nicht in Widerspruch mit dieser Deutung, vergleiche 89b).



Die bisher über lichtinduzierte, stereoselektive Ringöffnungen an 2,4-Cyclohexadienonen gemachten Aussagen stützten sich stets auf die Struktur der Keten-Folgeprodukte (Hexadiensäure-Derivate oder Bicyclohexenone) ^{28,47,48}). Beim Cyclohexadienon 44 ist der direkte Nachweis für die sterisch einheitliche photochemische Bildung eines Dienylyketens, 62b, möglich. Darin unterscheidet sich diese cyclo/seco-Isomerisierung auch von dem von G.Quinkert et al. untersuchten Cyclohexadienon 129 ^{17b,94}). Bei diesem liefert die Ringöffnung direkt zwei unterschiedliche Dienylyketene 130a und 130b, die in geeigneten Lösungsmitteln NMR-spektroskopisch nebeneinander beobachtbar sind.



⁺⁾ vergleiche auch die Keten-Abfangreaktionen mit Methanol bei -78°C , S. 141.

Auch bei dem zum Vergleich eingesetzten o-Chinolacetat 119³⁶⁾ sind bei -60°C in Toluol-d₈ nach Belichtungszeiten, die gerade zum quantitativen Umsatz von 119 ausreichen, im ¹H-NMR-Spektrum 124b (δ H_d 3.22, H_c 5.03, CH₃ 1.67 ppm) und 124a (δ H_d 3.26, H_c 5.21, CH₃ 1.64 ppm) im Verhältnis 3.5 : 1 nebeneinander nachweisbar⁺⁾ . Allerdings nimmt der relative Anteil von 124a bei nachfolgender weiterer UV-Belichtung zu (124b : 124a = 2.5 : 1); eine zusätzliche Photoisomerisierung von 124b in 124a ist daher auch hier gegeben.

Das bei tiefer Temperatur erzeugte Dienylketen 62b zeigt unter Lichtausschluß nebeneinander elektrocyclische Reaktion zu 44 und Cycloaddition zu 45B, wie im ¹H-NMR-Spektrum zu beobachten ist. Diese Umsetzungen fügen sich dem für Dienylketene erwarteten reaktiven Verhalten ein^{17b,25,95)}. Allerdings wurde bisher angenommen, daß allein relativ hoch-substituierte Dienylketene zu Bicyclisierungen fähig sind; die hier aufgefundene thermische Cycloaddition eines nur in 2- und 6-Stellung substituierten Dienylketens ist daher bemerkenswert.

Mit steigender Reaktionstemperatur nimmt übrigens die bei der Dunkelreaktion von 62b gebildete Menge an Bicyclohexenon zu.

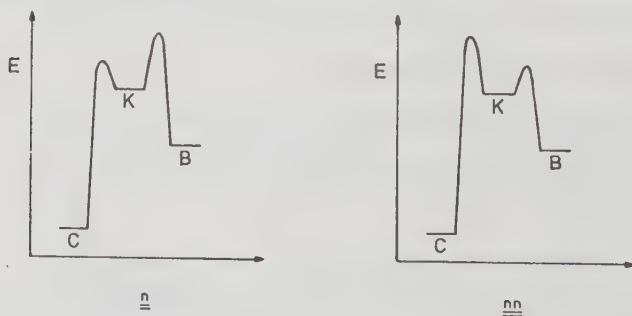
⁺⁾ Nach relativ kurzen Belichtungszeiten (ca. 20 min) kann nur ein Hexadiensäure-Isomeres, 124b, nachgewiesen werden.

Tabelle 17

Produktverteilung der thermischen Keten-Isomerisierung (62b)
in Abhängigkeit von der Temperatur

Temperatur [°C]	Produktzusammensetzung [%]		<u>Recyclisierung</u> <u>Bicyclisierung</u>
	<u>44</u>	<u>45B</u>	
-65	92	8	11.6
0	89.5	10.5	8.5
+62	87	13	6.7

Dieser Befund gestattet eine qualitative Aussage über das Energieprofil mit Keten-Zwischenstufe. Der im Verhältnis zum o-Chinolderivat niedrige Bicyclus-Anteil im Produkt der thermischen Keten-Isomerisierung kann nur mit einer höheren Aktivierungsbarriere begründet werden (siehe Diagramm n). Steigende Mengen Bicyclus im Produktgemisch bei zunehmender Isomerisierungstemperatur stehen damit in Einklang.

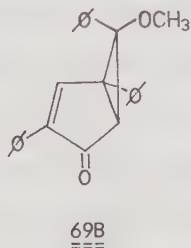


C = Cyclohexadienon

K = Keten

B = Bicyclus

Für die äther-analogen Systeme kann im Gegensatz dazu angenommen werden, daß dort die Verhältnisse der Aktivierungsbarrieren gerade umgekehrt sind (siehe Diagramm nn) ³⁵⁾. Dies ist zumindest für die thermische Bildung des Bicyclus' 69B aus dem entsprechenden Keten gesichert.



Beide Energieprofile beschreiben das Verhalten der hier untersuchten Keten-Zwischenstufen vollständig. Für die Grenzfälle, in denen keine Bicyclisierung beobachtet wird, muß die Aktivierungsbarriere zwischen Keten und Bicyclus aus sterischen oder elektronischen Gründen (siehe Abschnitt 5.2.1.) als extrem hoch angenommen werden.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung der übrigen Ketene war bei -60°C in Toluol-d₈ nicht möglich, da sie unter diesen Bedingungen nicht genügend stabil sind. Jedoch ist für 64b weitgehende Analogie mit den Reaktionen von 62b anzunehmen, wie vor allem auf Grund der photochemisch aus 47 zugänglichen Reaktionsprodukte geschlossen werden darf: Wie bei dem diphenylsubstituierten o-Chinolacetat 44 erhält man aus 47 einen Hexa-

diensäureester bei Belichtung in Gegenwart von Methanol, bei dessen Abwesenheit hingegen den Bicyclus 48B.

Andersartiges Verhalten zeigen indessen die aus 14, 119, 120 und 122 abgeleiteten Ketene; sie gehen keine Bicyclisierung mehr ein. Bei dem 119 entstammenden Keten konnte anhand des NMR-Spektrums direkt verfolgt werden, daß das bei -60°C in Toluol- d_8 beobachtbare Ketengemisch beim Erwärmen auf Raumtemperatur ausschließlich Recyclisierung zu 119 erleidet.

Das aus 14 photochemisch gebildete Keten konnte wegen dessen Unbeständigkeit nicht NMR-spektroskopisch untersucht werden.

Die quantitative Recyclisierung eines aus 14 erzeugten Dienylketens folgt aber daraus, daß die Belichtung von 14 bei Raumtemperatur in Anwesenheit von Methanol zwar zum Hexadiensäureester als Ketenabfangprodukt führt, in einem inerten Lösungsmittel jedoch keinen erkennbaren Umsatz zu einem Bicyclus liefert.

5.2.1. Grenzen der Bicyclisierung

Das unterschiedliche photochemische Verhalten der teilweise nur im Substitutionsmuster verschiedenen 2,4-Cyclohexadienone wirft die Frage nach den Einflüssen auf die Bicyclisierung der Keten-Zwischenstufen auf.

Tabelle 18

Produkte der photochemischen Isomerisierung von arylierten

2,4-Cyclohexadienonen

o-Chinolderivat	Bicyclisierungs- produkt	untersuchte Ketenabfang- produkte
 <u>20</u>	<u>5B</u> ⁷⁾	Amid
 <u>44</u>	<u>45B</u>	Ester
 <u>47</u>	<u>48B</u>	Ester, Amid
 <u>14</u>	-	Ester, Amid
 <u>119</u>	-	Ester, Amid
 <u>120</u>	-	Ester
 <u>122</u>	-	- a)

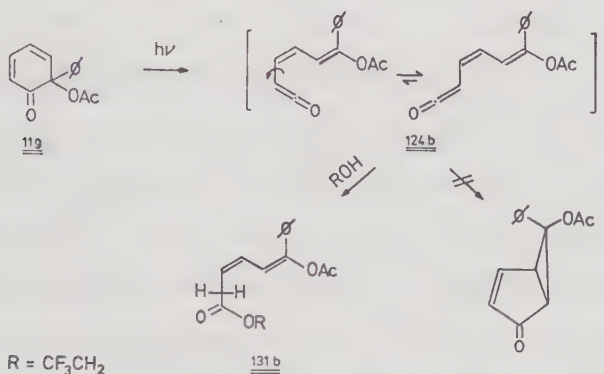
a) Das Keten wurde nur direkt nachgewiesen.

Ein systematischer Vergleich zwischen Bicyclus-bildenden und -nichtbildenden 2,4-Cyclohexadienonen läßt erkennen, daß zumindest zwei verschiedene Einflüsse dafür verantwortlich sind, warum aus den in der Tabelle vier letztgenannten o-Chinol-acetaten wohl Ketene (belegt durch den direkten spektroskopischen Nachweis und Abfangprodukte), aber keine daraus abzuleitenden Bicyclen entstehen: An alkylierten Systemen wurde insbesondere die Bedeutung von Substituenten in 2-Stellung auf das thermo-chemische Verhalten der Ketene untersucht ³¹⁾. Danach wird bei Belichtung von o-Chinolderivaten mit freier C²-Position in unpolaren Lösungsmitteln keine Reaktion, in Methanol nur Bildung von offenkettigen Estern gefunden. Mit einem Methylrest an C² erhält man neben Estern auch Bicyclisierungsprodukte ³¹⁾.

Ein Grund für den Substituenteneffekt in 2-Stellung kann die schon für das andersartige Verhalten des Ketens 79 (vergleiche Abschnitt 4.2.1.) herangezogene gestreckte Molekülstruktur sein. Befindet sich in Position 2 ein H-Atom, so ist eine Rotation um die Einfachbindung möglicherweise begünstigt und führt zu dem gestreckten Keten. Aus dieser Konformation sollte keine Bicyclisierung zu erwarten sein, nur die Bildung von Abfangprodukten scheint erleichtert.

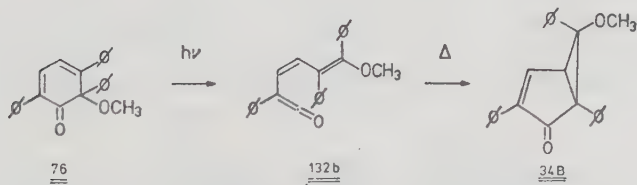
In diesem Sinne kann auch das photochemische Verhalten von 119 gedeutet werden, da besonders im Vergleich mit 44 und 47 andere

Einflüsse nicht in Frage kommen. Als Argument für die gestreckte Molekülform kann die bei Belichtung von 119 beobachtete Esterbildung mit dem wenig nucleophilen Trifluoräthanol angesehen werden.



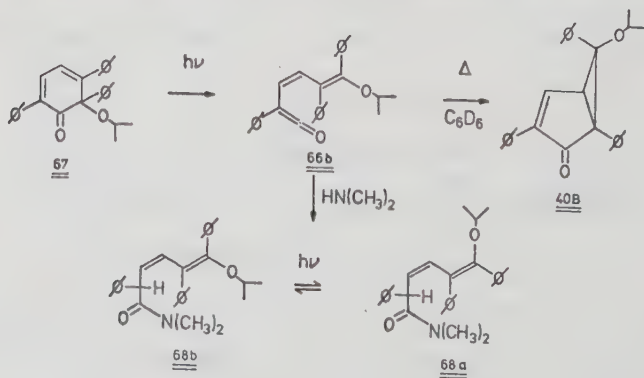
Die aus 14, 120 und 122 gebildeten Ketene sind alle in der 2-Stellung substituiert; ein Effekt wie bei 119 kann für die ausbleibende Bicyclisierung demnach nicht verantwortlich sein.

Die Bicyclohexenon-Bildung aus dem Keten des zu 14 analogen o-Chinolmethylläthers 76 ist schon seit einiger Zeit bekannt ³⁵⁾.



Im Vergleich mit 14 könnten als Ursache für die nicht erfolgende intramolekulare Cycloaddition zum Bicyclusprodukt sterische Effekte in Frage kommen; zu der an den Zentren C⁵ und C⁶ bereits vorhandenen Phenylgruppen-Häufung kommt noch die raumerfüllende Acetoxygruppe hinzu.

Mit der Untersuchung des photochemischen Verhaltens des o-Chinoläthers 67 ist die Überprüfung dieser Annahme möglich. Bereits bei der Beobachtung des Ketens 66b durch Tieftemperatur-IR-Spektroskopie war nach Erwärmen die Bildung eines bicyclischen Folgeproduktes erkennbar. Die zeitliche Verfolgung der Belichtung von 67 im NMR-Röhrchen zeigt eine ungewöhnlich rasch verlaufende Photoisomerisierung, bei der in C₆D₆ der exo-i-Propoxy-Bicyclus 40B gebildet wird (die gleiche Beobachtung konnte auch am o-Chinoläthyläther gemacht werden, allerdings ist hier die Isomerisierungsgeschwindigkeit wesentlich herabgesetzt); in Gegenwart von Dimethylamin entstehen hingegen Hexadiensäureamide.



Wie die Produktverteilung (76% 68b neben 24% 68a) erkennen läßt, ist das primär gebildete Amid aus 66b abzuleiten (5,6-trans-Diphenyl-Anordnung), 68a entsteht durch nachfolgende Photoisomerisierung der Amide.

Da die i-Propoxy-Gruppe zumindest dieselbe Raumerfüllung wie die Acetatgruppe besitzt, scheiden sterische Effekte als Grund für das Ausbleiben der Bicyclisierung bei 14, 120 und 122 eindeutig aus. Daher bleibt nur der elektronendonatorische Einfluß der Äthergruppe ¹⁰⁰⁾ als Ursache für die erfolgreiche Bicyclisierung von 67, was in Einklang mit dem Verhalten der Äthyl- und Methyläther-Analogen steht.

Die verminderte Reaktivität hochsubstituierter 2π -Komponenten ¹⁰¹⁾ in $[4\pi + 2\pi]$ -Cycloadditionen wird im vorliegenden Fall durch Erhöhung der Elektronendichte in der terminalen Doppelbindung des Ketens kompensiert. Acetoxygruppen und selbst die p-Methoxy-Phenylgruppe in 122 haben offenbar keinen so starken elektronendonatorischen Einfluß ¹⁰⁰⁾, daß die intramolekulare Cycloaddition zum Bicyclus noch ablaufen kann; daher kommt allein die mit der Bicyclisierung konkurrierende elektrocyclische Hexatrien/Cyclohexadien-Reaktion unter Rückbildung der Ausgangsverbindungen zum Zuge.

Bei formaler Betrachtung als $[4 + 2]$ -Cycloaddition muß der LUMO-Dien - HOMO-Dienophil-Wechselwirkung wie beim inversen Diels-Alder-Reaktionstyp die dominierende Stabilisierung

des Übergangszustandes zukommen^{102,103}). Durch den elektronen-donatorischen Einfluß der Äthergruppe an C⁶ wird offenbar die Energie des Dienophil-MO's so stark erhöht, daß ausreichende Wechselwirkung mit dem symmetriegleichen MO der Dienkomponente zustandekommt und die Reaktion somit stattfinden kann.

Anhand der vorliegenden Ergebnisse muß demnach als weiterer begrenzender Faktor für die thermische Bicyclisierung von Ketenen neben den sterischen Einflüssen (Substituent an C²) auch die Wirkung elektronischer Substituenteneffekte bei der intramolekularen Cycloaddition berücksichtigt werden

5.3. Ketenabfangprodukte; Strukturermittlung

Um die Stereochemie der Ketene aus der photochemischen cyclo/seco-Isomerisierung von 2,4-Cyclohexadienonen, sowie der thermischen und lichtinduzierten Umlagerung von Bicyclo[3.1.0]hexenonen eindeutig bestimmen zu können, ist eine genaue Untersuchung der Abfangprodukte notwendig.

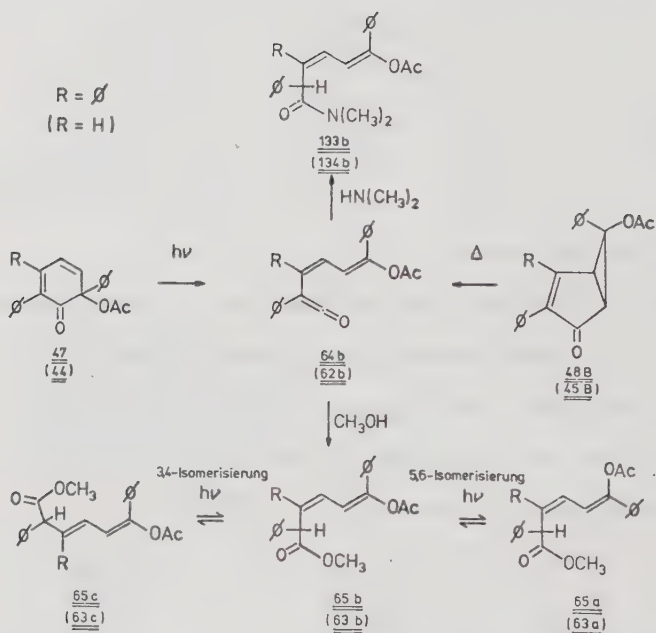
Bei früheren Versuchen, reaktive Keten-Zwischenstufen arylierter Systeme in Gegenwart von Nucleophilen abzufangen, erwiesen sich Wasser und Methanol als ungeeignet, da keine Reaktion mit dem Keten beobachtet wurde^{26,35,61}). Erst durch Zusatz des starken Nucleophils Dimethylamin traten bei Belichtung der o-Chinol-derivate Abfangprodukte auf.

Es ist um so erstaunlicher, daß außer den Äther-Derivaten alle hier untersuchten Systeme mit Methanol glatt Hexadiensäure-ester liefern. Möglicherweise ist dieses Verhalten auf die kinetische Stabilisierung des Ketens durch eine Acetoxygruppe zurückzuführen oder durch - gegenüber den Äthern - verminderte Bicyclisierungsfähigkeit bestimmt. ⁺⁾

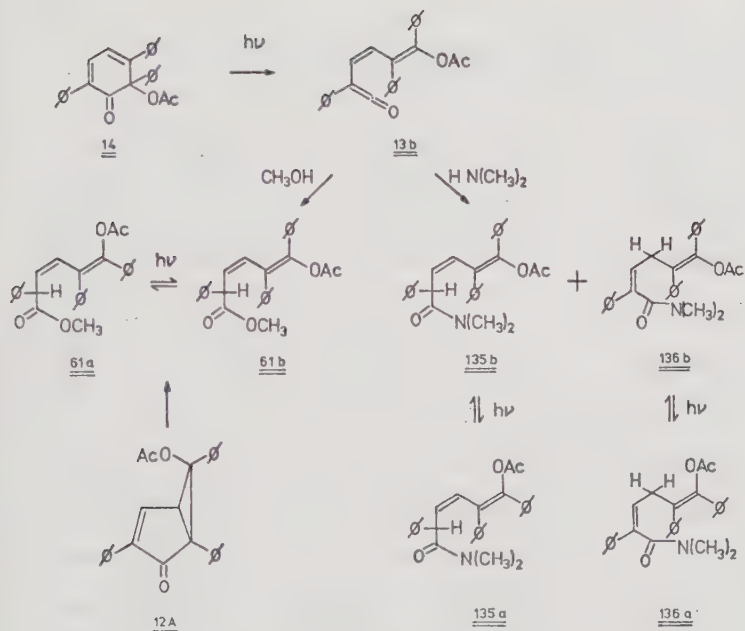
In Gegenwart von Methanol entstehen aus den o-Chinolacetaten 44 und 47 dieselben Hexadiensäuremethylester 63b und 65b als Hauptprodukte, die thermisch aus den Bicyclen 45B und 48B zugänglich sind. Mit Dimethylamin läßt sich aus 47 auch das zu 65b analoge Hexadiensäureamid 133b darstellen ⁶⁾.

⁺⁾ Einen Hinweis bietet das Verhalten aller bisher untersuchten Äther-Analogen ^{35,77)}: Mit Methanol wird keine Esterbildung beobachtet.

Das Keten 20 bildet offenbar wegen seiner extrem leichten Bicyclisierbarkeit keine Ester ⁶¹⁾.



Aus dem 2,4-Cyclohexadienon 14 wird bei Photolyse in Methanol überwiegend der Ester 61b gebildet, der thermisch aus dem exo-Acetoxy-Bicyclus 12B nicht zu erhalten ist. Bei Belichtung des endo-Bicyclus' 12A entsteht neben phenolischen Folgeprodukten ein 1:1-Isomerengemisch der Ester 61a und 61b. In Anwesenheit von Dimethylamin werden zwei isomere Amide isoliert, deren Strukturen 135b (Amin-Addition in 1,2-Stellung des Ketens) und 136b zukommen (Addition in 1,4-Stellung) ¹²⁾. 1,4-Addition wird zwar bei Waring diskutiert, konnte aber bislang noch nicht nachgewiesen werden. Für 1,6-Additionen hingegen sind bereits Beispiele in der Literatur beschrieben worden ^{19,97)}.



In allen Fällen bilden sich in geringeren Mengen auch die zu 61b, 63b und 65b isomeren Hexadiensäureester, bzw. die zu 135b und 136b isomeren Amide ¹²⁾. Durch zeitabhängige Verfolgung der Belichtung ist zu ermitteln, daß diese einer nachfolgenden Photoisomerisierung der primär gebildeten Verbindungen entstammen.

Tabelle 19

Zeitliche Verfolgung der Belichtung von 14 in Methanol

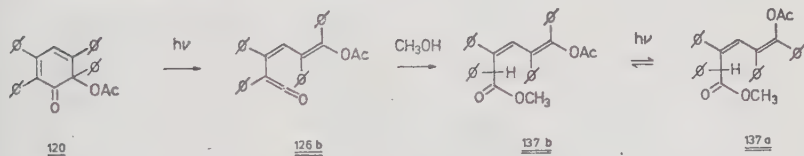
Belichtungszeit [min]	Verhältnis der Hexadiensäureester	
	<u>61a</u> ==	<u>61b</u> ==
10	< 10	: > 90
20	14	: 86
30	20	: 80
40	26	: 74
60	28	: 72

Je nachdem, ob die Isomerisierung an der 5,6- oder 3,4-Doppelbindung erfolgt, sind aus 44 und 47 die Ester 63a und 65a oder 63c und 65c zu erwarten. Es konnte gezeigt werden, daß sich von 63b nur das Isomere 63a ableitet; aus 65b entsteht hingegen der Ester 65c neben weiteren Produkten. 61b setzt sich mit 61a ins photochemische Gleichgewicht (57% 61b : 43% 61a), das sich nach 40 min Belichtungszeit eingestellt hat.

Offenbar wird das Isomerisierungsvermögen der Hexadiensäure-Derivate von den Phenylsubstituenten der Doppelbindungen bestimmt. Qualitativ kann beobachtet werden, daß mit abnehmender Anzahl Phenylgruppen an einer Doppelbindung auch die cis-trans-Isomerisierungsgeschwindigkeit abnimmt.

Als Abfangprodukt des o-Chinolacetats 120 isoliert man nach 50-

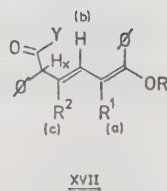
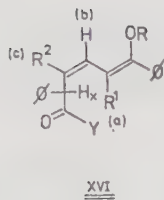
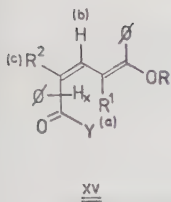
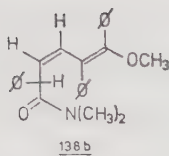
minütiger Belichtung in Methanol zunächst einen Hexadien-
säureester, dem auf Grund der typischen chemischen Verschiebung
der Acetoxygruppe die Struktur 137a zugeordnet werden kann. An-
schließend kristallisiert aus der Mutterlauge in wesentlich
größerer Ausbeute 137b. Wie die NMR-spektroskopische Untersuchung
des Produktgemisches zeigt, steht das Ergebnis nicht im Wider-
spruch zu den bisher behandelten stereoselektiven Ringöffnungen;
die Isomeren unterscheiden sich lediglich in ihrer Kristallisations-
fähigkeit. Bei relativ hoher cis-trans-Isomerisierungsgeschwin-
digkeit liegt allerdings das Photoisomerisierungsgleichgewicht
bei weiterer Belichtung mehr auf Seiten des zuerst isolierten
Produktes 137a (63%).



Die Substitutionsmuster aller Hexadiensäureester folgen aus
den ¹H-NMR-Daten. Die cis-Anordnung der H-Atome an der 3,4-
Doppelbindung und damit 3Z-Konfiguration ergibt sich für 61a,
61b, 63a, 63b und 68a, 68b aus der Größe der Kopplungskonstanten
J_{bc} (9.7 - 11.3 Hz), vergleiche Tabelle 20. Für das strukturell
ähnliche Hexadiensäureamid 138b ^{5,96)}, dessen 3Z,5Z-Konfiguration
durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert ist ³⁵⁾, wird eine
cis-Kopplung von J = 11.0 Hz beobachtet.

Verbindung	R ¹	R ²	R	Y	δH_a	δH_b	δH_c	δH_x	$J_{a,b}$	$J_{a,c}$	$J_{b,c}$	$J_{b,x}$	$J_{c,x}$	δY	δR
	H	H	COCH ₃	OCH ₃	6.36	6.33	5.96	4.57	11.8	0.2	9.7	-0.4	10.0	3.69	2.17
					(6.61)	(6.38)	(6.10)	(4.88)	(12.2)	(-1.4)	(10.6)	(-0.5)	(9.9)	(3.26)	(1.66)
	H	H	COCH ₃	OCH ₃	6.65	-d	-d	4.81	11	-d	-d	-d	10	3.68	2.30
					(6.76)	(6.37)	(6.09)	(4.92)	(11.0)	(-0.5)	(9.3)	(-0.3)	(9.2)	(3.26)	(1.75)
	H	H	COCH ₃	OCH ₃	6.34	6.72	5.23	12	12	0	0	0	0	3.67	2.11
					(-)	(6.70)	(5.30)	(5.30)	(12)	(0)	(0)	(0)	(0)	(3.44)	(1.56)
	H	H	COCH ₃	OCH ₃	6.41	6.21	4.86	10.5	10.5	-1	-1	-1	-1	3.62	2.16
	H	H	COCH ₃	N(CH ₃) ₂	6.45	6.71	5.12	12	12	0	0	0	0	2.93; 2.96	2.12
					(-)	(-)	(5.15)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(2.52; 2.74)	(1.59)
	H	H	COCH ₃	OCH ₃	6.34	5.98	4.26	11.3	-0.3	11.3	3.47	1.93	1.93	3.47	1.93
					(6.32)	(6.15)	(4.66)	(6.15)	(11)	(-1.1)	(11)	(11)	(11)	(3.12)	(1.52)
	H	H	COCH ₃	OCH ₃	6.30	6.13	4.32	10.5	-1.0	10.4	3.57	2.06	2.06	3.57	2.06
					(6.41)	(6.13)	(4.67)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(3.21)	(1.71)
	H	H	COCH ₃	N(CH ₃) ₂	6.23	6.08	4.53	11.2	-1.7	11.1	2.34; 2.70	1.97	1.97	2.34; 2.70	1.97
					(6.18)	(6.44)	(4.88)	(11.0)	(-1.0)	(10.4)	(2.18; 2.49)	(1.58)	(1.58)	(2.18; 2.49)	(1.58)
	H	H	COCH ₃	N(CH ₃) ₂	6.24	6.15	4.42	10	-d	-d	-d	-d	10	2.41; 2.81	2.15
					(6.21)	(6.45)	(4.67)	(11.6)	(-0.5)	(9.6)	(2.11; 2.58)	(1.78)	(1.78)	(2.11; 2.58)	(1.78)
	H	H	COCH ₃	OCH ₃	6.54	5.04	5.04	5.04	3.45	3.45	1.95	1.95	1.95	3.45	1.95
					(6.69)	(5.47)	(5.47)	(5.47)	(3.22)	(3.22)	(1.58)	(1.58)	(1.58)	(3.22)	(1.58)
	H	H	COCH ₃	OCH ₃	6.74	5.13	5.13	5.13	3.49	3.49	2.17	2.17	2.17	3.49	2.17
					(6.69)	(5.50)	(5.50)	(5.50)	(3.24)	(3.24)	(1.86)	(1.86)	(1.86)	(3.24)	(1.86)
	H	H	CH(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	6.06	5.74	4.27	11.0	0	10.0	2.25; 2.74	1.07; 1.12; 3.94	1.07; 1.12; 3.94	2.25; 2.74	1.07; 1.12; 3.94
					(6.80)	(5.93)	(4.16)	(11.0)	0	9.5	2.16; 2.76	1.17; 1.23; 3.95	1.17; 1.23; 3.95	2.16; 2.76	1.17; 1.23; 3.95

a) Die Daten für die ABX- bzw. ABCX-Systeme wurden nach dem Programm LAOCN 3 (von A.A.Bothner-By und S.Castellano) ermittelt; alle Spektren zeigen Phenylprotonen-Multipllett zwischen 7 und 8 ppm; b) in CDCl₃, Werte in Klammern (δ) in C₆D₆; c) nur im Isomerenmischung beobachtbar; d) im Isomerenmischung verdeckt; e) unter Aromatenprotonen-Multipllett verdeckt.



R	R ¹	R ²	Y	<u>XV</u>	<u>XVI</u>	<u>XVII</u>
COCH ₃	H	H	OCH ₃	<u>63b</u>	<u>63a</u>	-
COCH ₃	H	Ø	OCH ₃	<u>65b</u>	<u>65a</u>	<u>65c</u>
COCH ₃	H	Ø	N(CH ₃) ₂	<u>133b</u>	-	-
COCH ₃	Ø	H	OCH ₃	<u>61b</u>	<u>61a</u>	-
COCH ₃	Ø	H	N(CH ₃) ₂	<u>135b</u>	<u>135a</u>	-
COCH ₃	Ø	Ø	OCH ₃	<u>137b</u>	<u>137a</u>	-
CH(CH ₃) ₂	Ø	H	N(CH ₃) ₂	<u>68b</u>	<u>68a</u>	-

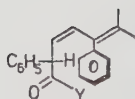
Die chemischen Verschiebungen der Ester-Methylprotonen (-COOCH₃) in 61a und 61b, sowie 137a und 137b sind mit der Anwesenheit des Strukturelementes X vereinbar, wobei die Estergruppe durch den C⁵-Phenylkern abgeschirmt wird. In diesen Hexadiensäureestern mit 5-ständigem Phenylkern er-

fahren die Methylgruppen eine Hochfeldverschiebung gegenüber der Absorption in den 5-H-substituierten Estern:

Tabelle 21

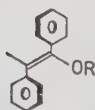
Chemische Verschiebung der Estergruppe in Abhängigkeit
von der Substitution an C⁵ (in CDCl₃ [ppm])

Verbindung	C ⁵ -Ø	Verbindung	C ⁵ -H
<u>61b</u>	3.47	<u>63b</u>	3.69
<u>61a</u>	3.57	<u>63a</u>	3.68
<u>137b</u>	3.45	<u>65b</u>	3.67
<u>137a</u>	3.49	<u>65a</u>	-

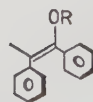


X

Y = OCH₃, N(CH₃)₂



Y



Z

R = COCH₃

Zur Überprüfung dieses Befundes können die Dimethylamide 135a und 135b herangezogen werden ¹²⁾.

Für die Dimethylamid-Gruppierung von 133b werden im ¹H-NMR-Spektrum (in CDCl₃) zwei nur gering voneinander verschiedene Methylgruppen gefunden (Δδ 0.03 ppm); hingegen fallen bei 68b

und 135b außer der starken Hochfeldverschiebung für eine Methylgruppe auch die große Verschiebungsdifferenz zwischen den beiden Methylsignalen auf ($\Delta\delta$ 0.46 ppm für 135b, 0.49 ppm für 68b). Dies beweist die Abschirmung einer Methylgruppe durch den 5-ständigen Phenylkern in 68b und 135b. Derselbe Effekt wird für 138b beobachtet ^{35,96}).

Normalerweise treten bei N,N-Dimethylamiden derart große Verschiebungsdifferenzen zwischen den chemisch nicht-äquivalenten Amidmethylgruppen nur in Benzol als Lösungsmittel auf ^{98,99}); dies zeigt sich zum Beispiel für 133b beim Übergang von Deuteriochloroform zu Hexadeuterobenzol ($\Delta\delta$ (CDCl_3) 0.03 ppm, $\Delta\delta$ (C_6D_6) 0.22 ppm). Bei 135b beobachtet man die große Verschiebungsdifferenz bereits in CDCl_3 , in C_6D_6 erfahren beide Methylsignale (relativ zu ihrer Lage in CDCl_3) nahezu gleiche diamagnetische Verschiebung.

Das durch Photoisomerisierung erzeugte Dimethylamid 135a weist einen ähnlich starken Unterschied zwischen den beiden Amidmethylgruppen auf wie 135b. Daher muß in 135a und 135b, sowie in 68a und 68b das Strukturelement X enthalten sein, d.h. beide Amide können sich nur durch die Konfiguration an C^6 unterscheiden; entsprechendes muß für die Ester 61b und 137b nebst deren Photoisomeren 61a und 137a gelten.

Verbindung	Dimethylamidgruppen $\Delta\delta$ [ppm]	
	CDCl_3	C_6D_6
<u>68a</u>	0.60	
<u>68b</u>	0.49	
<u>135a</u>	0.40	0.47
<u>135b</u>	0.36	0.31

Eine Unterscheidung zwischen 5Z- und 5E-Konfiguration erlaubt die ^1H -NMR-Absorption der Acetat-Methylgruppen; diese findet man in alkylsubstituierten Hexadiensäureestern bei 2.08-2.11 ppm (in CCl_4)^{28,47,48}). Die für 61a, 63a, 63b, 65b, 133b, 135a und 137a beobachteten Werte (δ 2.06 - 2.17 ppm in CDCl_3) stimmen damit überein; stärkere Abweichungen zeigen sich nur bei den Estern 61b (δ 1.93 ppm) und 137b (δ 1.95 ppm), sowie dem Amid 135b (δ 1.97 ppm). Daher darf für diese drei Verbindungen angenommen werden, daß sie das Strukturelement Y enthalten; bei dem die Acetatgruppe von 2 Phenylgruppen flankiert ist. 61b, 135b und 137b kommen demnach die 3Z,5Z-Konfiguration zu; in 61a, 135a und 137a - mit der geringer abgeschirmten Acetatgruppe - liegt dann die Teilstruktur Z vor und damit 3Z,5E-Konfiguration.

Bei 63a, 63b und 65b ist die Entscheidung über die Konfiguration an C^6 auf Grund der Lage des Vinylprotons H_a zu treffen. Bei koplanar zur Vinylgruppe eingestelltem Phenylkern an C^6 muß

ein dazu cis-ständiges Vinylproton an C^5 (H_a) entschirmt werden¹⁰⁴⁾.

Dies ist nur bei 63a der Fall, wie der Vergleich mit den chemischen Verschiebungen für H_a in 63b, 65b und 133b zeigt. 63a kommt demnach die 3Z,5Z-, 63b die 3Z,5E-Konfiguration zu. Auch 65b und 133b müssen dann 5E-Konfiguration besitzen.

Bei 65b und 133b kann derselbe Effekt übrigens auch zur Konfigurationsbestimmung an C^3 herangezogen werden. Dort ist H_b relativ zur Lage in allen anderen Hexadiensäure-Derivaten stark paramagnetisch verschoben, was auf die 5E-Konfiguration hinweist. Die Verwendung von C^3 - und C^6 -ständigen Phenylgruppen als Struktursonden erlaubt auch die Entscheidung über die Stereochemie des Photoisomeren von 65b. Dabei kann die Isomerisierung nicht an der C^5-C^6 -Doppelbindung zu 65a erfolgt sein, da dann die Signale paramagnetisch verschoben sein müßten. Jedoch erklärt eine C^3-C^4 -Bindungsisomerisierung zum 3Z,5E-Isomeren 65c die spektroskopischen Befunde, vergleiche Tabelle 20.

Die Strukturenzuzuordnung der photoisomeren Hexadiensäureamide 135a und 135b kann zusätzlich mit Hilfe paramagnetischer Verschiebungsreagenzien ($Eu(DPM)_3$) bestätigt werden¹⁰⁵⁾. Auf Grund der experimentellen Ergebnisse ist gesichert, daß von den beiden verschieden stark nucleophilen Zentren im Molekül (Amid-Gruppierung und Acetatgruppe) die Komplexbildung zunächst am Sauerstoffatom der Amid-Gruppierung stattfindet.

Im Isomerengemisch (28% : 72%) 135a und 135b beobachtet man bei zunehmender Konzentration an Shiftreagenz annähernd gleiche Verschiebungsänderung für die jeweils vergleichbaren Amid-Methylgruppen. Die Verschiebungsänderung der Acetatgruppen sollte auf Grund des unterschiedlichen Abstandes zum Komplexbildungszentrum in 135a und 135b jedoch verschieden sein.

Dem Diagramm ist zu entnehmen, daß für die Acetatgruppe von 135b die Verschiebungsänderung gegenüber der von 135a deutlich stärker ist.

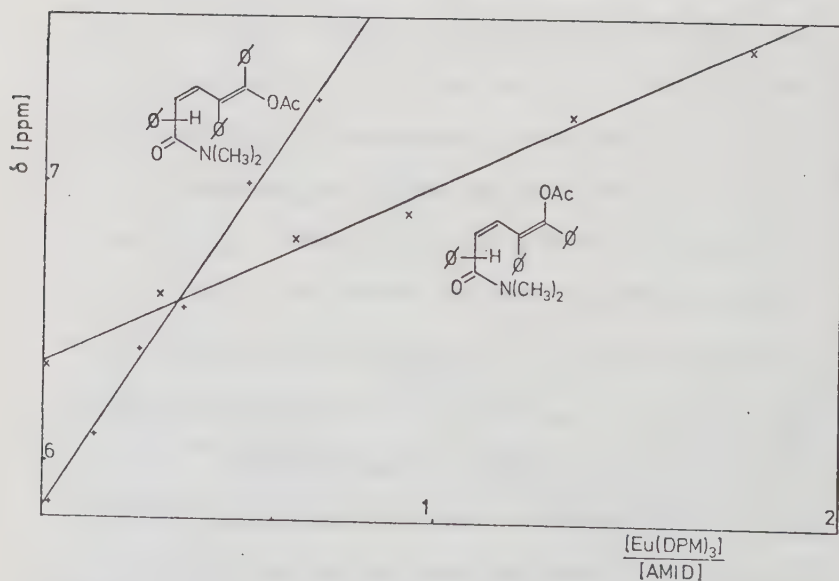


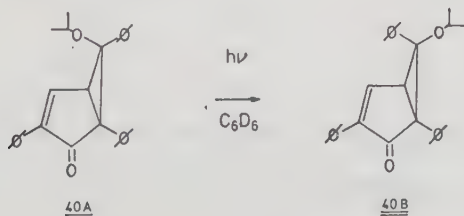
Diagramm 1

Chemische Verschiebung der Acetatgruppen in isomeren Amiden
in Abhängigkeit von der Verschiebungsreagenz-Menge

Ein analoges Experiment am Ester-Isomerengemisch 63a und 63b (22% : 78%) ist wenig aussagekräftig, da die beiden möglichen Komplexierungszentren (Carbonsäuremethylester und Acetatgruppe) ähnliche Nucleophilie aufweisen. Lediglich bei sehr geringen Mengen Komplexierungsmittel ist eine Unterscheidung zwischen den Acetatgruppen erkennbar.

5.4. 2,4-Cyclohexadienon als Zwischenstufe einer endo-exo-Bicyclohexenon-Isomerisierung

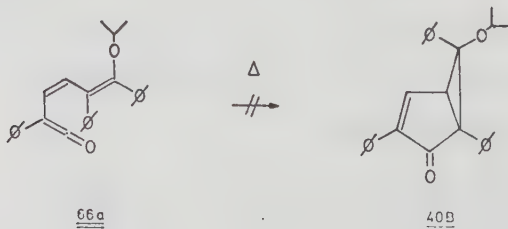
In Kenntnis der Photo- und Thermochemie arylierter Bicyclohexenone und Cyclohexadienone kann jetzt auch ein völlig unerwarteter Befund im photochemischen Verhalten des endo-i-Propoxy-Bicyclo[3.1.0]hexenons 40A aufgeklärt werden. Bei Belichtung von 40A wird scheinbar direkte Umlagerung zu dem Stereoisomeren 40B beobachtet. Es handelt sich dabei nicht um ein Photogleichgewicht: Dauerbelichtung führt schließlich zur vollständigen Umlagerung in 40B und dessen photochemische Folgeprodukte, außerdem wird ausgehend von reinem 40B bei Belichtung auch keine Umlagerung zu 40A festgestellt.



Lichtinduzierte endo-exo-Isomerisierungen an Bicyclohexenonen sind bislang nicht beschrieben worden. Allein diarylierte Bicyclo[3.1.0]hexanone zeigen bei sehr langen Belichtungszeiten derartige Umlagerungen ^{56,106,107)}, die unter lateraler Dreiring-Bindungsspaltung über angeregte Triplettzustände verlaufen. Ketene werden dabei als Zwischenstufen nicht diskutiert.

Mit der bereits beschriebenen Beobachtung (Abschnitt 4.2.1.), wonach der endo-Bicyclus 40A bei Belichtung in Gegenwart von Dimethylamin in Überwiegender Menge das Hexadiensäureamid 68a liefert, muß in diesem Fall jedoch mit Dienylketenen als Zwischenstufen gerechnet werden.

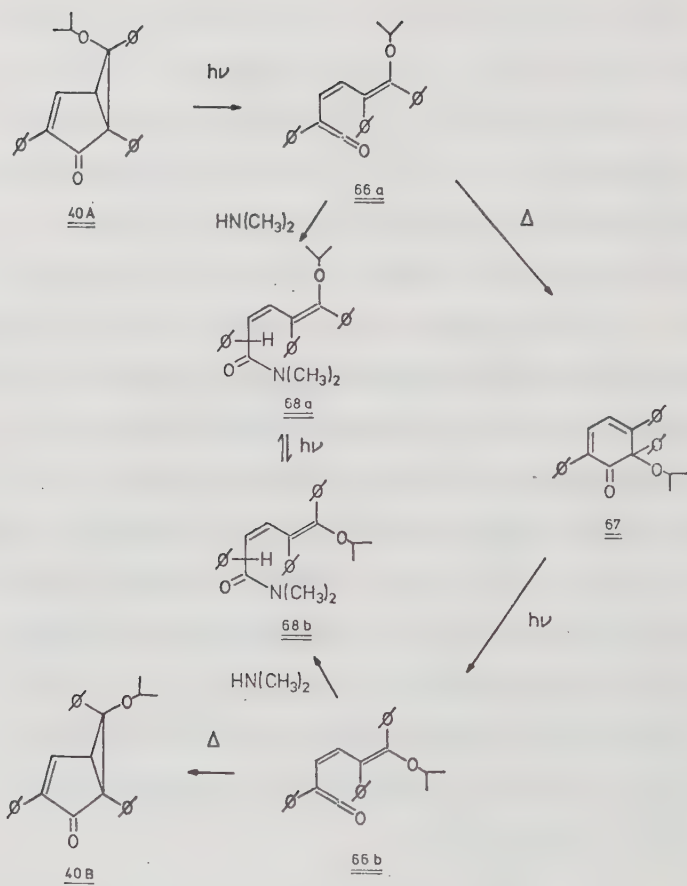
Eine direkte thermische Umlagerung des hier zu fordernden Ketens 66a zum exo-i-Propoxy-Bicyclus 40B ist unter Einhaltung der Stereoselektivität, die für alle anderen hier untersuchten Systeme Gültigkeit besitzt, nicht denkbar.



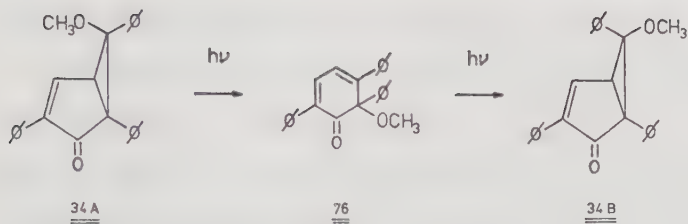
Für das Keten 66a kommt nur Rückreaktion zum Bicyclus ([4 π + 2 π]-Cycloaddition) oder elektrocyclische Reaktion

zum 2,4-Cyclohexadienon in Frage. Das deutlich gelbe o-Chinol-derivat 67 ist allerdings während der gesamten Belichtungsdauer in der Lösung nicht nachweisbar. Erst durch Belichtung in Toluol bei -78°C kann die Keten-Zwischenstufe 66a angereichert werden; Erwärmen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur (unter Lichtausschluß) läßt dann eine schwache Gelbfärbung erkennen, die UV-spektroskopisch dem 2,4-Cyclohexadienon 67 sicher zugeordnet werden kann. Gestützt wird dieses Ergebnis durch die extreme Labilität der gelben Spezies gegenüber Licht - wie schon in Abschnitt 5.2. erwähnt, erfolgt Photoisomerisierung zum exo-Bicyclus 40B vergleichsweise rasch. Außerdem wird durch Belichtung bei tiefer Temperatur (-78°C) wegen Blockierung des Reaktionsweges an der Keten-Zwischenstufe 66a fast kein Umsatz zum exo-Bicyclus mehr beobachtet.

Die experimentellen Befunde lassen für den Mechanismus der endo-exo-Isomerisierung demnach nur den im folgenden Schema dargestellten Reaktionsweg zu.



Damit repräsentiert diese Isomerisierung keinen neuen Reaktionstyp, sondern läßt sich zwanglos in die Reihe der bekannten Umlagerungen zu exo-Alkoxy-Bicyclen einfügen, die auch schon für den Methoxy-Bicyclus 34A nachgewiesen wurde ³⁵⁾.



Allein die extreme Photolabilität des o-Chinoläthers 67, durch die bei Belichtung unter normalen Bedingungen nur eine äußerst geringe Stationärkonzentration auftreten kann, läßt die Umlagerung als Einstufen-Reaktion erscheinen.

6. Zusammenfassung

1. Ausgehend von unterschiedlich phenylsubstituierten 2,4- und 2,5-Cyclohexadienonen konnte durch photochemisch induzierte Reaktionen eine Reihe neuer Bicyclo[3.1.0]hexenone dargestellt werden; insbesondere war das Synthesekonzept für Bicyclohexenone aus o-Chinolderivaten auf diarylierte Systeme auszudehnen.

2. Stereoisomere Bicyclohexenone konnten dabei der exo- oder endo-Acetoxy- bzw. Alkoxy-Reihe eindeutig zugeordnet werden. Dazu ließen sich - auf der Basis von Röntgenstrukturanalysen ⁵⁴⁾ - ¹H-NMR-spektroskopische Daten heranziehen. Als besonders gute Sonde für die Strukturzuordnung erwies sich eine intramolekulare Phenyl-Phenyl-Wechselwirkung, die zwischen 3- und 6-endo-ständiger Phenylgruppe nach Hydrierung der Bicyclo[3.1.0]hexenone wirksam wird.

Aus dieser Stereoisomeren-Zuordnung folgt: Durch Photolyse entsprechend substituierter 2,4-Cyclohexadienone entstehen ausschließlich exo-Acetoxy- bzw. exo-Alkoxy-Bicyclen. Aus p-Chinolderivaten werden hingegen endo- und exo-Acetoxy- bzw. Alkoxy-Bicyclen nebeneinander gebildet, wobei die endo-Isomeren jeweils Überwiegen.

3. Das Konzept der thermischen Gerüstumlagerung von arylierten Bicyclohexenonen zu den entsprechenden o-Chinolderivaten konnte anhand weiterer Beispiele erneut bestätigt und vertieft werden.

Kinetische Untersuchungen verschieden substituierter Bicyclohexenone zeigen dabei einen starken Einfluß von sterischen und elektronischen Substituenteneffekten auf die Umlagerungsgeschwindigkeit.

Durch Abfangreaktionen mit Dimethylamin und Methanol konnte die bemerkenswert hoch-stereoselektive Bindungsspaltung diastereomerer Bicyclen zu Dienylketen-Zwischenstufen erschlossen werden. Die laterale Bindungsspaltung erfolgt dabei unter Erhaltung der Konfiguration an C⁶. Daraus folgt, daß ein langlebiges Diradikal bei der Ringöffnung auszuschließen ist.

4. Photochemisch zeigen die Bicyclo[3.1.0]hexenone - abhängig von der Substitution am Dreiring - unterschiedliches Verhalten. Dabei ergab sich der neuartige Befund, daß selbst diastereomere Bicyclen, die sich nur in ihrer Konfiguration an C⁶ unterscheiden, photochemisch nach völlig verschiedenen Reaktionsmustern umlagern. Die Ergebnisse an den hier untersuchten Systemen lassen den Schluß zu, daß der Prozeß normalerweise über zentralen (C¹-C⁵)-Bindungsbruch mit anschließender Substituentenwanderung verläuft, was auch für die Mehrzahl der Bicyclen zutrifft. Tritt hingegen durch Wechselwirkung der Substituenten am Dreiring in den Positionen 1 und 6 sterische Hinderung auf, so erfolgt - offenbar als Ausweichreaktion - wie bei den thermischen Reaktionen Gerüstumlagerung zu o-Chinolderivaten. Dies konnte bei allen

exo-phenylsubstituierten Bicyclen beobachtet werden.

Durch Variation des Lösungsmittels bei Belichtung der Bicyclohexenone konnten Wanderungstendenz und -richtung der Substituenten beeinflußt und theoretische Voraussagen über die Ladungsdichteverteilung in der zwitterionischen Zwischenstufe bestätigt werden.

5. Die instabilen Zwischenstufen der Photoisomerisierung von Bicyclohexenonen ließen sich in zahlreichen Fällen IR- und NMR-spektroskopisch nachweisen. Die aus endo-phenylsubstituierten Bicyclen zugänglichen linear oder gekreuzt konjugierten Keton-tautomeren von Phenolen wurden gelegentlich auch von anderen Autoren an analogen Systemen beschrieben. Neuartig ist hingegen die direkte Beobachtung von Dienylketenen bei Belichtung von exo-phenylsubstituierten Bicyclen.

Auch die bei der lichtinduzierten cyclo/seco-Isomerisierung von 2,4-Cyclohexadienonen auftretenden Ketene waren spektroskopisch direkt zu beobachten. Insbesondere konnte durch ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung des Ketens aus einem diphenylsubstituierten o-Chinolacetat erstmals eine sichere Aussage über das Ausmaß der direkten thermischen Isomerisierung Keten $\rightarrow$ Bicyclus bzw. Keten $\rightarrow$ o-Chinolacetat getroffen werden.

Die Untersuchung der Ketenbildung und die zeitliche Verfolgung von Ketenabfangprodukten bestätigten das Konzept hoch-stereo-

selektiver Ringöffnungen auch bei lichtinduzierten cyclo/seco-Isomerisierungen von 2,4-Cyclohexadienonen.

6. Mit Hilfe der Feinstrukturen der als Abfangprodukte gebildeten Hexadiensäureester und -amide konnten Rückschlüsse auf die Stereochemie der thermisch und photochemisch gebildeten Keten-Zwischenstufen gezogen werden. Die Konfigurationen der Ester und Amide folgen aus den ^1H -NMR-Spektren für systematisch abgewandelte Verbindungen und stehen in Einklang mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse für ein entsprechendes Amid ³⁵⁾.

7. Durch Variation der 5- und 6-ständigen Substituenten an 2,4-Cyclohexadienonen war es möglich, einen bisher übersehenen begrenzenden Faktor für die thermische Bicyclisierung von Ketenen aufzufinden: Neben sterischen Einflüssen (2-ständiger Substituent) müssen auch elektronische Substituenteneffekte bei der intramolekularen Cycloaddition berücksichtigt werden.

Experimenteller Teil

1. Vorbemerkungen

Schmelzpunkte

wurden mit dem Heizmikroskop RCH der Firma C.Reichert, Wien, bestimmt. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Verbrennungsanalysen

wurden in der Analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie, Prof.Dr.H.Klamberg und Dr.P.V.Rinze, Marburg, ausgeführt.

Belichtungen

wurden im allgemeinen mit dem ungefilterten Licht der Hg-Hochdruckbrenner TQ 81 (70 W) bzw. TQ 150 (150 W), Hanau, ausgeführt.

IR-Tieftemperatur-Messungen

wurden mit einer IR-Tieftemperatur-Meßzelle, Beckman-RJJC, VLT-2, durchgeführt, die freundlicherweise von Herrn Prof. Dr.G.Maier, Marburg, zur Verfügung gestellt wurde.

Präparative schichtchromatographische Trennungen

wurden auf mit Kieselgel der Firma Merck, Darmstadt, beschichteten Glasplatten durchgeführt. Im allgemeinen wurden die Vorschriften von H.Halpaap¹⁰⁸⁾ befolgt.

Ausgleichsrechnungen

für die Regressionsgeraden wurden nach der Methode der kleinsten Summe der Fehlerquadrate mit Hilfe des "electronic desk computer olivetti programma 101" ausgeführt.

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte:

IR-Spektren

Perkin-Elmer 157, 225 und 457.

Elektronen-Spektren

Beckman Acta III.

¹H-NMR-Spektren

Varian T-60, S-60 A, XL-100 und HA 100 (NMR-Daten sind angegeben als δ -Werte in ppm; $\delta = 0$ für TMS als internen Standard).

Massenspektren

Atlas CH-4 und CH-7.

2. Darstellung von Chinolderivaten

2.1. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 14, 44, 47, 120
und 122:

3.72 mmol Phenol werden in einem 100 ml-Dreihalskolben in 10 ml Benzol und 10 ml Eisessig mit 2.00 g (4.51 mmol) Bleitetraacetat 20 min bei 50 - 60°C unter Reinststickstoff gerührt. Anschließend wird nach Eingießen in ein Gemisch von 80 ml Wasser und 60 ml Benzol weitere 30 min bei Raumtemp. gerührt. Man filtriert vom ausgeschiedenen Bleidioxid durch eine G4-Glasfritte ab und wäscht mit Wasser neutral. Die Benzollösung wird i.Vak. eingedampft und mit 2 ml Chloroform aufgenommen. Die Auftrennung des Gemisches erfolgt durch präparative Schichtchromatographie (Kieselgel Merck 60 PF₂₅₄, Schichtdicke 1 mm, Fließmittel wie angegeben). die gelbe Zone des Chromatogramms mit dem jeweils angeführten R_f-Wert wird mit Benzol/Methanol 49:1 eluiert, i.Vak. eingedampft und - wo möglich - in der eben notwendigen Menge Chloroform aufgenommen und durch Methanolzusatz kristallisiert.

Ausgangs-phenol	Chinol-derivat	Fließ-mittel	R _f -Wert	Schmp. [°C]	Ausb. [%]
<u>46</u> <u>6)</u>	<u>14</u> <u>6,72)</u>	Benzol	0.28	183-5	10.0
<u>46</u>	<u>47</u> <u>6,72)</u>	"	0.20	122-4	53.0
<u>43</u> <u>49)</u>	<u>44</u>	"	0.32	87	35.5
<u>140</u> <u>35)</u>	<u>122</u>	Gemisch ^{a)}	0.36	- ^{b)}	32.0
<u>141</u> <u>109)</u>	<u>120</u>	" ^{a)}	0.41	99-101	81.0

a) Benzol/Cyclohexan/Essigester = 40 : 9 : 1; b) gelbes Öl.

6-Acetoxy-2,6-diphenyl-cyclohexadien-(2,4)-on-(1) 44:

C₂₀H₁₆O₃ (304.33) Ber. C 78.93 H 5.30
 Gef. C 78.81 H 5.19
 IR(KBr): 1736(CO, Ester), 1674 cm⁻¹(CO, Keton). - UV(Äthanol):
 $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 232(4.05), 335 \text{ nm}(3.67)$. - ¹H-NMR(CDCl₃): Phenyl-H 7.3 - 7.75(m,10); Vinyl-Protonen: H_a 7.19(dd,1; J_{ab}=6Hz, J_{ac}=2Hz), H_b 6.67(m,1; J_{bc}=9.5Hz), H_c 6.46(dd,1); CH₃ 2.25(s,3). - (C₆D₆): Phenyl-H 7.0 - 7.8(m,10), Vinyl-H um 6.06(m,2) und 6.60(m,1), CH₃ 1.77(s,3). - MS(20 eV): m/e= 304(2%, M⁺), 262(27%), 105(100%).

2,6-Diphenyl-hydrochinon-monoacetat-(4) 70:

Neben 44 kann aus der darüberliegenden farblosen Zone (R_f-Wert 0.45) in einer Ausbeute von 213 mg (22.0%) 70, Schmp. 162-6°C (Lit. ⁴⁹⁾ 166-7°C) isoliert werden.

C₂₀H₁₆O₃ (304.33) Ber. C 78.93 H 5.30
 Gef. C 78.59 H 5.27
 IR(KBr): 1752(CO), 3439 cm⁻¹(OH). - ¹H-NMR(CDCl₃): Phenyl-H 7.00(s,2) und 7.35 - 7.65(m,10), OH 5.3(s,1), CH₃ 2.27(s,3). - (C₆D₆): Phenyl-H 7.05 - 7.45(m,12), OH 5.09(s,1), CH₃ 1.81(s,3). - MS(20 eV): m/e= 304(22%, M⁺), 262(100%).

Diacetat von 70:

50 mg (88%) 2,6-Diphenyl-hydrochinon-diacetat, farbl. Kristalle, Schmp. 122°C (aus Äthanol).

$C_{22}H_{18}O_4$ (346.36) Ber. C 76.28 H 5.24

Gef. C 76.13 H 5.05

IR(KBr): 1759 cm^{-1} (CO). - 1H -NMR($CDCl_3$): Phenyl-H 7.11(s,2) und 7.40(m,10), CH_3 1.75(s,3) und 2.27(s,3). - MS (70 eV): m/e= 346 (2.3%, M^+), 262(100%).

2,6-Diphenyl-p-benzochinon 142:

Elution der orangegelben Zone (R_f -Wert 0.58) über 44 ergibt 113 mg (10.0%) 142, Schmp. 135-6°C (Lit. ¹¹⁰) 136°C) orangefarbene Nadeln.

6-Acetoxy-2,3,5,6-tetraphenyl-cyclohexadien-(2,4)-on-(1) 120:

$C_{32}H_{24}O_3$ (456.55) Ber. C 84.19 H 5.30

Gef. C 84.04 H 5.24

IR(KBr): 1744(CO,Ester), 1677 cm^{-1} (CO,Keton). - UV(Äthanol): $\lambda_{max}(\log \epsilon) = 260(4.56)$, 363 nm(4.23). - 1H -NMR($CDCl_3$): Phenyl-H und Vinyl-H 6.7 - 7.9(m,21), CH_3 1.95(s,3). - (C_6D_6): Phenyl-H und Vinyl-H 6.75 - 7.6(m,21), CH_3 1.64(s,3). - MS(70 eV): m/e= 456(16.7%, M^+), 415(17%), 414(90%), 325(10%), 106(11%), 105(100%).

6-Acetoxy-6-p-methoxyphenyl-2,5-diphenyl-cyclohexadien-(2,4)-on-(1) 122:

$C_{27}H_{22}O_4$ (410.45) Ber. C 79.99 H 4.23

Gef. C 79.71 H 4.31

IR(KBr): 1743(CO,Ester), 1682 cm^{-1} (CO,Keton). - UV(Äthanol): $\lambda_{max}(\log \epsilon) = 249(4.13)$, 375 nm(3.85). - 1H -NMR($CDCl_3$): Phenyl-H und Vinyl-H 7.0 - 7.7(m,11) und 6.96(d,2; J=9Hz), sowie 7.74 (d,2; J=9Hz), Vinyl-H 6.94(d,1; J=6Hz), CH_3 1.92(s,3), OCH_3 3.85

(s,3). - (C_6D_6): Phenyl-H 6.8 - 7.3(m,10) und 6.63(d,2; J=9Hz), sowie 7.64(d,2; J=9Hz), Vinyl-H 6.38(d,1; J=6.5Hz) und 6.67(d,1; J=6.5Hz), CH_3 1.58(s,3), OCH_3 3.18(s,3). - MS (15 eV): m/e= 410(32.5%, M^+), 368(42%), 352(10%), 135(100%).

2.2. Vorschrift zur Darstellung von 39:

1.0 g (2.96 mmol) p-Chinol 23³⁷⁾ werden in 40 ml Benzol gelöst und zu 100 ml Isopropanol mit 3 ml 70proz. Perchlorsäure bei 55°C tropfenweise hinzugefügt. Es wird 10 min nachgerührt, anschließend in ein Gemisch aus 200 ml Wasser und 80 ml Benzol eingegossen und abermals 30 min gerührt. Nach Abtrennen der wässrigen Phase wird die Benzolphase neutral gewaschen. Das nach dem Abdampfen des Benzols verbleibende Öl wird durch Zusatz von 3 ml Methanol zur Kristallisation gebracht. Es scheiden sich farbl. Kristalle ab, Schmp. 133-4°C, Ausb.: 700 mg (62% d.Th.).

4-i-Propoxy-2,4,6-triphenyl-cyclohexadien-(2,5)-on-(1) 39:

$C_{27}H_{24}O_2$

(380.46)

Ber. C 85.23 H 6.36

Gef. C 85.28 H 6.22

IR(KBr): 1662 und 1639 cm^{-1} (CO, Keton). - UV(Äthanol): $\lambda_{max}(\log \epsilon) = 218(4.46)$, 279 nm(3.70). - 1H -NMR($CDCl_3$): Phenyl-H 7.2 - 7.7 (m,15), Vinyl-H 6.98(s,2), CH_3 1.31(d,6; J=6Hz), CH 4.08(sept,1; J=6Hz). - (C_6D_6): Phenyl-H 7.05 - 7.7(m,15), Vinyl-H 6.85(s,2), CH_3 1.09(d,6; J=6Hz), CH 3.87(sept,1; J=6Hz). - MS(15 eV): m/e= 380(29.3%, M^+), 338(98%), 337(100%), 310(22%).

2.3. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 67 und 121:

0.30 mmol endo-Alkoxy-Bicyclohexenon 38A bzw. 40A oder die gleiche Menge der jeweiligen exo-Isomeren werden in 1 ml Benzol gelöst und unter Reinststickstoff in einem abgeschmolzenen Glasröhrchen thermolysiert. Dazu wird die Probe für eine bestimmte Zeit bei

einer vorgegebenen Temperatur unter Lichtausschluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel i.Vak. abgedampft und das verbleibende gelbe Öl - wenn möglich - aus Methanol kristallisiert.

Ausgangs- bicyclus	o-Chinol- derivat	Thermolyse- temp. [°C]	Thermolyse- dauer [h]	Ausb. [%]	Schmp. [°C]
38A ===	121 ===	145	3	92	109-10
38B ===	121 ===	140	3	100 a)	109-10
40A ===	67 ===	145	3	100 a)	- b)
40B ===	67 ===	130	3	100 a)	- b)

a) Ausb. bestimmt aus $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum; b) $\underline{\underline{67}}$ ist nur als gelbes Öl zu isolieren.

6-Äthoxy-2,5,6-triphenyl-cyclohexadien-(2,4)-on-(1) $\underline{\underline{121}}$:

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (366.47) Ber. C 85.21 H 6.05
Gef. C 85.16 H 5.99

IR(KBr): 1672 und 1684 cm^{-1} (CO, Keton). - UV(Cyclohexan): λ_{max} (log ϵ) = 257(4.19), 371(4.14). - $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: Phenyl-H und Vinyl-H 7.15 - 7.85(m, 16), Vinyl-H 7.03(d, 1; J=7Hz), CH_3 1.00 (t, 3; J=7Hz), CH_2 3.17(dq, 1; J=7Hz, J=8Hz) und 3.57(dq, 1; J=7Hz, J=8Hz). - (C_6D_6): Phenyl-H 6.9 - 7.55 und 7.95 - 8.1(m, 15), Vinyl-H 6.57(d, 1; J=7Hz) und 6.76(d, 1; J=7Hz), CH_3 0.99(t, 3; J=7Hz), CH_2 3.16(dq, 1; J=7Hz, J=8Hz) und 3.68(dq, 1; J=7Hz, J=8Hz). - MS(15 eV): m/e = 366(98.7%, M^+), 105(100%), 77(72%).

6-i-Propoxy-2,5,6-triphenyl-cyclohexadien-(2,4)-on-(1) $\underline{\underline{67}}$:

$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (380.46) Ber. C 85.23 H 6.36
Gef. C 85.14 H 6.25

IR(KBr): 1771-4 cm^{-1} (CO, Keton). - UV(Äthanol): λ_{max} (log ϵ) = 247(4.06), 375 nm(3.96). - $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: Phenyl-H und Vinyl-H

7.1 - 7.85(m,16), Vinyl-H 7.05(d,1; J=7Hz), CH₃ 0.86(d,3; J=6Hz) und 1.21(d,3; J=6Hz), CH 3.80(sept,1; J=6Hz). - (C₆D₆): Phenyl-H 6.9 - 7.6 und 7.9 - 8.05(m,15), Vinyl-H 6.63(d,1; J=7Hz) und 6.79 (d,1; J=7Hz), CH₃ 0.78(d,3; J=6Hz) und 1.32(d,3; J=6Hz), CH 3.87 (sept,1; J=6Hz). - MS(70 eV): m/e= 380(4.6%,M⁺), 338(75%), 322 (76%), 105(100%), 84(70%), 77(26%).

2.4. Vorschrift zur Darstellung von p-Chinol 23:

(Oxidation mit Bleitetraacetat in t-Butanol) 1.0 g (3.1 mmol) 2,4,6-Triphenyl-phenol 22 werden in 100 ml t-Butanol und 20 ml CCl₄ gelöst und mit 3 ml 70proz. HClO₄ versetzt. Nach Zugabe von 4.0 g Bleitetraacetat wird 30 min bei 70°C gerührt. Anschließend gießt man in ein Gemisch aus 200 ml Wasser und 100 ml Benzol ein und rührt nochmals 30 min. Die benzolische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und i.Vak. abgedampft. Aus dem öligen Rückstand lassen sich durch Zusatz von wenig Benzol 330 mg (32%) 23 kristallin isolieren.

3. Reduktion der o-Chinolderivate zu Phenolen

Allgemeine Vorschrift:

0.5 mmol o-Chinolderivat werden in 40 ml Benzol und 20 ml Eisessig mit 1.5 g p.a. Zinkstaub 10 min gerührt. Man filtriert, wäscht den Rückstand mit 20 ml Benzol aus und versetzt die vereinigten Filtrate mit 20 ml Wasser. Die Benzolphase wird neutral gewaschen und i.Vak. eingedampft. Das zurückbleibende Öl wird nach Anreiben mit Äthanol kristallin. Man kristallisiert aus Methanol um.

Ausgangsprodukt	Phenol	Ausb. [%]	Schmp. [°C]
<u>44</u>	<u>43</u> ⁶⁾	83	100
<u>14</u>	<u>46</u> ⁶⁾	85	163-4
<u>47</u>	<u>46</u>	85	163-4
<u>67</u>	<u>46</u>	78	163-4
<u>120</u>	<u>141</u> ^{a)}	98	274-5
<u>121</u>	<u>46</u>	80	163-4
<u>122</u>	<u>140</u> ^{b)}	76	139-41

a) 2,3,5,6-Tetraphenyl-phenol 141 ¹⁰⁹⁾

b) 2-p-Methoxyphenyl-3,5-diphenyl-phenol 140 ³⁵⁾

4. Darstellung von Bicyclohexenonen

4.1. Vorschrift zur Darstellung von 45B und 48B:

0.8 mmol o-Chinolderivat werden in 150 ml Benzol gelöst und bei Raumtemp. unter Reinststickstoff in einem 250 ml-Solidex-Dreihalskolben belichtet (Hg-Hochdruckbrenner TQ 81, Hanau). Danach wird die Reaktionslösung eingedampft. Der Bicyclus wird in der eben notwendigen Menge Chloroform gelöst und durch Zugabe von Methanol kristallin ausgefällt.

o-Chinol- derivat	Bicyclus	Belichtungs- zeit [min]	Ausb. [%]	Schmp. [°C]
<u>14</u>	-	500	-	-
<u>44</u>	<u>45B</u>	75	24	144-6
<u>47</u>	<u>48B</u>	45	58	180-2

Die Bicyclen 12A und 12B können auf diesem Wege aus 14 nicht dargestellt werden. Nach Belichtungszeiten von mehreren Stunden - auch in Lösungsmitteln verschiedener Polarität - wird 14 unverändert zurückgewonnen.

6-exo-Acetoxy-3,6-diphenyl-bicyclo[3.1.0]hexen-(3)-on-(2) 45B:

C₂₀H₁₆O₃

(304.33)

Ber. C 78.93 H 5.30

Gef. C 78.68 H 5.17

IR(KBr): 1752(CO, Ester), 1693 cm⁻¹(CO, Keton). - UV(Äthanol):
λ_{max}(log ε) = 225(4.13), 285(3.60), 342 nm(sh). - ¹H-NMR(CDCl₃):
Phenyl-H und Vinyl-H 7.1 - 7.6(m, 11), Cyclopropyl-H 2.92(d, 1;
J_{ab}=5Hz) und 3.20 (dd, 1; J_{ab}=5Hz, J_{bc}=3Hz), CH₃ 1.95(s, 3). -
(C₆D₆): Phenyl-H und Vinyl-H 6.8 - 7.7(m, 11), Cyclopropyl-H
2.74(m, 2), CH₃ 1.38(s, 3). - MS(70 eV): m/e = 304(0.5%, M⁺), 262
(21%), 105(100%).

4.2. Vorschrift zur Darstellung von 12A, 12B und 28A, 28B:

Eine vorgegebene Menge p-Chinolacetat 24 bzw. 27 werden in 500 ml Benzol gelöst und unter Reinststickstoff bei 15°C 90 min in einer Zwangsumwälzapparatur (Normag, Hofheim) belichtet (Hg-Hochdruckbrenner TQ 150, Hanau). Die Reaktionslösung wird i. Vak. eingedampft und das verbleibende gelbe Öl schichtchromatographisch (Kieselgel Merck 60 PF₂₅₄, Schichtdicke 1 mm, Fließmittel Benzol) getrennt.

Ausgehend von 24 enthält die gelbe Zone (R_f-Wert 0.28) des Belichtungsgemisches 425 mg (25%) 14.

Der farblose Bereich mit den entsprechenden R_f-Werten wird mit Benzol/Methanol 49:1 eluiert. Nach Eindampfen des Lösungsmittels i. Vak. wird durch Kristallisation aus Chloroform/Äthanol der im Überschuß vorhandene Bicyclus 12A bzw. 28A isoliert.

p-Chinol- derivat	Menge [mmol]	Bicyclus	R _f -Wert	Ausb. [%]	Schmp. [°C]
<u>24</u>	4.47	<u>12A</u> ⁵⁾	0.38-0.47	17	176-8
		<u>12B</u>	0.38	2.3	180(Zers.)
<u>27</u> ¹²⁾	0.65	<u>28A</u> ¹²⁾	0.30-0.40	9	193-6
		<u>28B</u>	0.33	2	182-5

Die verbleibenden Restlösungen (annähernd 1:1-Gemische der isomeren Bicyclen) werden durch Mehrfachchromatographie ¹⁰⁸⁾ getrennt (Kieselgel Merck 60 PF ₂₅₄, Schichtdicke 1 mm, Fließmittel Benzol). Man läßt das Fließmittel zehnmal ganz aufsteigen, anschließend wird der direkt über der gelben Zone befindliche Streifen (R_f -Werte siehe Tabelle) mit Benzol/Methanol 49:1 eluiert. Nach Eindampfen des Lösungsmittels i.Vak. wird durch Kristallisation aus Chloroform/Äthanol der Bicyclus 12B bzw. 28B isoliert.

6-exo-Acetoxy-3,5,6-triphenyl-bicyclo[3.1.0]hexen-(3)-on-(2) 12B:



(380.45)

Ber. C 82.08 H 5.30

Gef. C 82.08 H 5.29

IR(KBr): 1756(CO, Ester), 1697 cm^{-1} (CO, Keton). - UV(Äthanol): $\lambda_{max}(\log \epsilon) = 215(4.3)$, 284(3.6), 350 nm(sh). - 1H -NMR(CDCl₃): Phenyl-H und Vinyl-H 7.0 - 8.0(m, 16), Cyclopropyl-H 3.57(d, 1; J = 3.5Hz), CH₃ 1.62(s, 3). - (C₆D₆): Phenyl-H und Vinyl-H 6.8 - 8.0 (m, 16), Cyclopropyl-H 3.30(d, 1; J = 3.5Hz), CH₃ 1.14(s, 3). - MS (20 eV): m/e = 380(1.1%, M⁺), 339(75%), 338(99%), 105(100%).

6-exo-Acetoxy-6-p-bromphenyl-3,5-diphenyl-bicyclo[3.1.0]hexen-(3)-on-(2) 28B:



(459.33)

Ber. C 67.93 H 4.17

Gef. C 67.50 H 4.03

IR(KBr): 1700(CO, Ester), 1662-3 cm^{-1} (CO, Keton). - UV(Äthanol): $\lambda_{max}(\log \epsilon) = 220(sh, 4.19)$, 275(sh, 3.74), 355(2.79). - 1H -NMR (CDCl₃): Phenyl-H und Vinyl-H 7.0 - 7.85(m, 15), Cyclopropyl-H 3.59(d, 1; J = 3.5Hz), CH₃ 1.62(s, 3). - MS(70 eV): m/e = 419(24%), 418(95%), 417(24%), 416(95%), 185(100%), 183(100%), 102(21%).

4.3. Vorschrift zur Darstellung von 38A und 40A:

500 mg 2,5-Cyclohexadienon werden in 200 ml Benzol gelöst und unter Reinststickstoff im Pyrex-Dreihalskolben 40 min bei Raumtemp. belichtet (Hg-Hochdruckbrenner TQ 150, Hanau). Nach Eindampfen der gelben Lösung wird mit 2 ml Methanol versetzt und zur Kristallisation stehen gelassen.

Ausgangsverb.	Bicyclus	Ausb. [%]	Schmp. [°C]
<u>37</u>	<u>38A</u>	25	200-4
<u>39</u>	<u>40A</u>	40	181

Die entsprechenden exo-Alkoxy-Bicyclen 38B und 40B lassen sich aus den Belichtungsansätzen nicht isolieren.

6-endo-Äthoxy-1,3,6-triphenyl-bicyclo[3.1.0]hexen-(3)-on-(2) 38A:

$C_{26}H_{22}O_2$

(366.47)

Ber. C 85.21 H 6.05

Gef. C 85.05 H 5.97

IR(KBr): 1700 cm^{-1} (CO, Keton). - UV(Äthanol): $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 226$ (4.29), 290(sh), 354 nm(3.17). - $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: Phenyl-H 7.0 - 7.85(m, 15), Vinyl-H 7.79(d, 1; $J=3\text{Hz}$), Cyclopropyl-H 3.68(d, 1; $J=3\text{Hz}$), CH_3 1.00(t, 3; $J=7\text{Hz}$), CH_2 3.00(dq, 1; $J=7\text{Hz}$, $J=9\text{Hz}$) und 3.50(dq, 1; $J=7\text{Hz}$, $J=9\text{Hz}$). - (C_6D_6) : Phenyl-H und Vinyl-H 6.9 - 7.5 und 7.85 - 8.0(m, 16), Cyclopropyl-H 3.28(d, 1; $J=3\text{Hz}$), CH_3 0.85(t, 3; $J=7\text{Hz}$), CH_2 2.81(dq, 1; $J=7\text{Hz}$, $J=9\text{Hz}$) und 3.34(dq, 1; $J=7\text{Hz}$, $J=9\text{Hz}$). - MS(15 eV): $m/e = 366(72.7\%, \text{M}^+)$, 105(100%), 77 (11%).

6-endo-i-Propoxy-1,3,6-triphenyl-bicyclo[3.1.0]hexen-(3)-on-(2) 40A:

$C_{27}H_{24}O_2$

(380.46)

Ber. C 85.23 H 6.36

Gef. C 85.37 H 6.20

IR(KBr): 1697 cm^{-1} (CO, Keton). - UV(Äthanol): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 220$ (4.35), 280(3.84), 343 nm(sh, 3.29). - $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: Phenyl-H 7.0 - 7.85(m, 15), Vinyl-H 7.77(d, 1; $J=3.5\text{Hz}$), Cyclopropyl-H 3.78 (d, 1; $J=3.5\text{Hz}$), CH_3 0.85(d, 3; $J=6\text{Hz}$) und 0.97(d, 3; $J=6\text{Hz}$), CH 3.54 (sept, 1; $J=6\text{Hz}$). - (C_6D_6): Phenyl-H 6.8 - 7.5 und 7.9 - 8.05(m, 15), Vinyl-H 7.35(d, 1; $J=3.5\text{Hz}$), Cyclopropyl-H 3.36(d, 1; $J=3.5\text{Hz}$), CH_3 0.76(d, 3; $J=6\text{Hz}$) und 0.82(d, 3; $J=6\text{Hz}$), CH 3.38(sept, 1; $J=6\text{Hz}$). - MS(15 eV): $m/e = 380(1.7\%, \text{M}^+)$, 338(100%), 105(99%).

4.4. Vorschrift zur Darstellung von 38B und 40B:

0.13 mmol o-Chinolderivat werden in 1 ml Benzol- d_6 gelöst und bei Raumtemp. unter Reinststickstoff im NMR-Röhrchen bestimmte Zeit belichtet (Hg-Hochdruckbrenner TQ 150, Hanau). Die Zusammensetzung des Produktgemisches wird NMR-spektroskopisch durch Integration der jeweiligen Methylresonanzsignale bestimmt. Die Belichtung wird nach vollständiger Entfärbung der Reaktionslösung bzw. beginnender Photophenol-Bildung abgebrochen; danach wird i.Vak. eingedampft und der Bicyclus durch Zugabe von Methanol kristallin ausgefällt.

o-Chinolderivat	Bicyclus	Belichtungszeit [min]	Ausb. [%]	Schmp. [°C]
<u>67</u>	<u>40B</u>	20	95	143(Zers.)
<u>121</u>	<u>38B</u>	525	50	136-7(Zers.)

6-exo-i-Propoxy-1,3,6-triphenyl-bicyclo[3.1.0]hexen-(3)-on-(2) 40B:

$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (380.46) Ber. C 85.23 H 6.36
Gef. C 85.36 H 6.37

IR(KBr): 1712 und 1731 cm^{-1} (CO, Keton). - UV(Äthanol): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 221(4.32)$, 273(3.77), 342(sh, 3.15), 455 nm(2.49). - $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$:

Phenyl-H und Vinyl-H 6.9 - 7.9(m,16), Cyclopropyl-H 3.53(d,1; J=3.5Hz), CH₃ 0.28(d,3; J=6Hz) und 0.55(d,3; J=6Hz), CH 3.57 (sept,1; J=6Hz). - (C₆D₆): Phenyl-H und Vinyl-H 6.8 - 7.5 und 7.9 - 8.05(m,16), Cyclopropyl-H 3.25(d,1; J=3.5Hz), CH₃ 0.33 (d,3; J=6Hz) und 0.55(d,3; J=6Hz), CH 3.49(sept,1; J=6Hz). - MS(70 eV): m/e= 380(0.7%, M⁺), 338(11%), 105(100%).

6-exo-Äthoxy-1,3,6-triphenyl-bicyclo[3.1.0]hexen-(3)-on-(2) 38B:

C₂₆H₂₂O₂ (366.47) Ber. C 85.21 H 6.05

Gef. C 84.79 H 6.08

IR(KBr): 1693-4 cm⁻¹(CO,Keton). - UV(Äthanol): λ_{max}(log ε)= 205 (4.33), 284(3.67), 353 nm(2.86). - ¹H-NMR(CDC1₃): Phenyl-H und Vinyl-H 7.0 - 7.95(m,16), Cyclopropyl-H 3.59(d,1; J=3Hz), CH₃ 0.59(t,3; J=7Hz), CH₂ 3.03(q,2; J=7Hz). - (C₆D₆): Phenyl-H und Vinyl-H 6.9 - 7.55(m,16), Cyclopropyl-H 3.28(d,1; J=3Hz), CH₃ 0.52(t,3; J=7Hz), CH₂ 2.94(q,2; J=7Hz). - MS(70 eV): m/e= 366 (75.5%, M⁺), 337(8%), 165(16%), 105(100%), 77(64%).

4.5. Vorschrift zur Darstellung von 32A:

a. Bleitetraacetat-Oxidation von 2,4-Diphenyl-phenol 29
2.0 g (8.1 mmol) 2,4-Diphenyl-phenol 29 ⁴⁶⁾ werden in 30 ml Benzol und 30 ml Eisessig bei 0°C unter Rühren gelöst. Unter Reinststickstoff werden 2.8 g (6.3 mmol) Bleitetraacetat hinzugefügt und ebenfalls in Lösung gebracht. Man läßt den leicht gelb gefärbten Ansatz 12 h unter Lichtausschluß bei 0°C stehen. Anschließend wird in ein Gemisch von 200 ml Wasser und 80 ml Benzol eingegossen und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Die organische Phase wird neutral gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und i.Vak. eingedampft. Rohausbeute: 2.2 g (89%) uneinheitliches Oxidationsprodukt.

Da bei schichtchromatographischer Auftrennung Zersetzung eintritt und die Isolierung einzelner Komponenten durch Kristallisation nicht möglich ist, wird das Gemisch direkt zur photochemischen Darstellung des Bicyclus' 32A eingesetzt.

b. Belichtung des Oxidationsgemisches aus 29

1.0 g des 2,4-Diphenyl-phenol-Oxidationsgemisches werden in 200 ml Benzol gelöst und im Durankolben 70 min zweiseitig bei 0 - 10°C belichtet (Hg-Hochdruckbrenner TQ 150, Hanau). Anschließend wird das Belichtungsgemisch i.Vak eingedampft (NMR-spektroskopisch bestimmte Rohausbeute: 17% 32A). Die Isolierung des Bicyclus' erfolgt durch schichtchromatographische Trennung (Kieselgel Merck 60 PF₂₅₄, Schichtdicke 1 mm, Fließmittel Benzol/Cyclohexan/Essigester 40:9:1). Der farblose Bereich (R_f -Wert 0.10) kurz über der Startlinie wird mit Benzol/Methanol 49:1 eluiert und i.Vak. eingedampft. Die chromatographische Reinigung wird so oft wiederholt, bis der Bicyclus-Anteil im Elutionsgemisch 50% übersteigt (NMR-spektroskopische Überprüfung). Ist das der Fall, wird nach Zusatz von 1 ml Benzol zur Kristallisation stehengelassen. Farbl. Kristalle, Schmp. 181°C; Ausb.: 10 mg (1%, bezogen auf eingesetztes Oxidationsgemisch).

6-endo-Acetoxy-1,6-diphenyl-bicyclo[3.1.0]hexen-(3)-on-(2) 32A:

$C_{20}H_{16}O_3$	(304.33)	Ber. C 78.93 H 5.30
		Gef. C 79.13 H 5.37

IR(KBr): 1708(CO, Keton), 1745 cm^{-1} (CO, Ester). - UV(Äthanol):
 $\lambda_{max}(\log \epsilon) = 261 \text{ nm}(\text{sh}, 3.76)$. - 1H -NMR($CDCl_3$): Phenyl-H 7.05 - 7.24(m, 10), Vinyl-H 6.08(d, 1; $J=6\text{Hz}$) und 7.61(dd, 1; $J=6\text{Hz}$, $J=3\text{Hz}$), Cyclopropyl-H 3.95(d, 1; $J=3\text{Hz}$), CH_3 2.02(s, 3). - (C_6D_6): Phenyl-H und Vinyl-H 6.80 - 7.15(m, 11), Vinyl-H 5.80(d, 1; $J=6\text{Hz}$), Cyclopropyl-H 3.55(d, 1; $J=3\text{Hz}$), CH_3 1.50(s, 3). - MS(15 eV): m/e =

262(2.9%, M^+ -42), 261(27%), 104(100%), 77(11%).

5. Hydrierung von Bicyclohexenonen

Allgemeine Vorschrift:

Die erforderliche Lösungsmittelmenge wird unter ständigem Rühren nach Zusatz von 30 mg Palladium/Calciumcarbonat-Katalysator (10proz.) 30 min mit Wasserstoff gesättigt und temperiert. Die Hydrierung erfolgt nach Zugabe von 0.16 mmol Bicyclus bei der angegebenen Temp. unter Lichtausschluß. Nach 3 h hat die Probe die theoretische Menge Wasserstoff aufgenommen (3.6 ml). Man filtriert vom Katalysator ab, dampft die Lösung i.Vak. ein und kristallisiert aus Chloroform/Äthanol.

Ausgangs- bicyclus	Bicyclo- hexanon	Lösungs- mittel	Menge [ml]	Hydrier- temp. [°C]	Ausb. [%]	Schmp. [°C]
<u>12A</u>	<u>51A</u>	Dioxan	10	25	82	156-7
<u>12B</u>	<u>55B</u>	Dioxan	5	40	60	122
<u>45B</u>	<u>56B</u>	Benzol	100	50	90	81
<u>48B</u>	- a)					
<u>50B</u>	<u>58B</u>	Dioxan	30	50	85	187-9

a) Die Hydrierung von 48B ist unter diesen Bedingungen nicht möglich.

6-endo-Acetoxy-1,3,6-triphenyl-bicyclo[3.1.0]hexanon-(2) 51A:

$C_{26}H_{22}O_3$

(382.44)

Ber. C 81.65 H 5.80

Gef. C 81.49 H 5.88

IR(KBr): 1753(CO, Ester), 1723 cm^{-1} (CO, Keton). - 1H -NMR($CDCl_3$):

Phenyl-H 6.9 - 7.5(m, 15); komplexes ABCD-System für: Cyclopropyl-H um 3.95(1), CH_2 3.0 - 3.5(2) und Benzyl-H um 2.30(1);

CH_3 1.56(s, 3). - MS(70 eV): m/e = 382(2%, M^+), 340(12%), 235

(100%), 105(68%).

6-exo-Acetoxy-1,3,6-triphenyl-bicyclo[3.1.0]hexanon-(2) 55B:

$C_{26}H_{22}O_3$ (382.44) Ber. C 81.65 H 5.80

Gef. C 81.60 H 5.81

IR(KBr): 1758(CO, Ester), 1718 cm^{-1} (CO, Keton). - 1H -NMR($CDCl_3$): Phenyl-H 6.9 - 7.7(m, 13) und um 6.10(m, 2); komplexes ABCD-System für: Cyclopropyl-H um 3.60(1), CH_2 2.8 - 3.2(2) und Benzyl-H um 2.2(1); CH_3 1.52(s, 3). - MS(70 eV): m/e= 382(1.5%, M^+), 340(12%), 235(100%), 105(45%).

6-exo-Acetoxy-3,6-diphenyl-bicyclo[3.1.0]hexanon-(2) 56B:

$C_{20}H_{18}O_3$ (306.35) Ber. C 78.41 H 5.92

Gef. C 78.17 H 5.89

IR(KBr): 1755(CO, Ester), 1720 cm^{-1} (CO, Keton). - 1H -NMR($CDCl_3$): Phenyl-H 6.08 - 6.18(m, 2) und 6.9 - 7.2(m, 8); komplexes System für Cyclopropyl-H und CH_2 um 2.10 und 2.59 - 3.04(4); Benzyl-H um 3.52(1), CH_3 1.92(s, 3). - MS(25 eV): m/e= 306(<1%, M^+), 264 (2.5%), 201(10%), 188(11%), 160(33%), 159(100%), 105(38%).

6-exo-Benzoyloxy-3,5,6-triphenyl-bicyclo[3.1.0]hexanon-(2) 58B:

$C_{31}H_{24}O_3$ (444.51) Ber. C 83.76 H 5.44

Gef. C 83.65 H 5.37

IR(KBr): 1734 und 1738 cm^{-1} (CO). - 1H -NMR($CDCl_3$): Phenyl-H 6.25 - 6.38(m, 2) und 6.9 - 7.85(m, 18), Cyclopropyl-H 3.28(s, 1), Benzyl-H 3.76(dd, 1; J=9Hz, J=12Hz), CH_2 2.68(dd, 1; J=9Hz, J=14Hz) und 2.99(dd, 1; J=12Hz, J=14Hz). - MS(70 eV): m/e= 340(71.7%, M^+ -104), 105(100%), 77(28%).

6. Tabelle 22

¹H-NMR-Daten bereits beschriebener Acetoxy-Verbindungen, deren Methylresonanz-Signale im folgenden verwendet werden.

Verbindung	δ Phenyl-H	δ Vinyl-H und Cyclopropyl-H	δ CH ₃	δ OH
<u>14</u>	7.2-7.9(m, 16)	7.00(d, 1; J=6.8Hz) ^{a)}	2.00(s, 3)	
	(6.9-8.0(m, 15))	(6.70(d, 1; J=6.8Hz)) ^{b)} (6.42(d, 1; J=6.8Hz))	(1.58(s, 3))	
<u>47</u>	6.8-7.7(m, 15)	6.61(d, 1; J=10Hz) 6.32(d, 1; J=10Hz)	2.19(s, 3)	
	(6.8-7.9(m, 15))	(6.46(d, 1; J=10Hz)) (6.23(d, 1; J=10Hz))	(1.83(s, 3))	
<u>12A</u>	7.0-7.8(m, 16)	3.98(d, 1; J=3.5Hz) ^{a)}	1.90(s, 3)	
	(6.8-8.0(m, 15))	(3.65(d, 1; J=3.5Hz)) (7.50(d, 1; J=3.5Hz))	(1.43(s, 3))	
<u>48B</u>	6.9-7.7(m, 13) um 6.53(m, 2)	3.37(d, 1; J=6Hz) 2.92(d, 1; J=6Hz)	2.01(s, 3)	
	(6.8-7.4(m, 15))	(3.13(d, 1; J=6Hz)) (2.84(d, 1; J=6Hz))	(1.43(s, 3))	
<u>8</u>	7.0-8.0(m, 16)		1.98(s, 3)	5.2(1)
	(6.9-7.6(m, 16))		(1.60(s, 3))	(5.3(s, 1))
<u>9</u>	7.0-8.0(m, 16)		2.19(s, 3)	5.15(1)
	(6.9-7.6(m, 16))		(1.78(s, 3))	(5.2(s, 1))
<u>11</u>	7.2-7.7(m, 16)		1.70(s, 3)	5.3(s, 1)
	(7.1-7.8(m, 16))		(1.36(s, 3))	(5.23(s, 1))
<u>71</u>	7.0-8.0(m, 16)		1.90(s, 3)	5.15(s, 1)
	(6.7-7.8(m, 16))		(1.51(s, 3))	(5.2(1))

a) weiteres Vinyl-Proton unter Phenylprotonen-Multiplett

b) Die in Klammern aufgeführten Werte wurden in C₆D₆ ermittelt, alle anderen Daten in CDCl₃.

7. Thermolyse von Bicyclohexenonen in inertem Lösungsmittel

Allgemeine Vorschrift:

0.14 mmol Bicyclus werden in 0.5 ml Benzol-d₆ gelöst und unter Reinststickstoff im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen thermolysiert. Dazu wird die Probe für eine bestimmte Zeit bei einer angegebenen Temp. unter Lichtausschluß erhitzt. Die Zusammensetzung des Produktgemisches wird NMR-spektroskopisch durch Integration der jeweiligen Methylresonanzsignale bestimmt. Die erhaltenen Produkte wurden in allen Daten mit den bereits beschriebenen Verbindungen auf ihre Identität überprüft.

Bicyclus	Produktgemisch				Temp.[°C]	Thermolyse- dauer
<u>12A</u>	16.0% <u>12A</u>	1.8% <u>47</u>	53.1% <u>14</u>		155.8	27 h 23 min
<u>12B</u>	20.1% <u>12B</u>	2.7% <u>47</u>	69.5% <u>14</u>		145.0	41 h 17 min
<u>32A</u>	73.0% <u>32A</u>				153.0	40 h o min
<u>40A</u>	26.0% <u>40A</u>	74.0% <u>67</u>			140.0	1 h 31 min
<u>40B</u>	16.4% <u>40B</u>	83.6% <u>67</u>			115.0	29 min
<u>45B</u>	8.7% <u>45B</u>	91.3% <u>44</u>			129.5	1 h 43 min
<u>48B</u>	29.2% <u>48B</u>	11.1% <u>47</u>	59.7% <u>14</u>		142.2	17 h 7 min

Bei 12A enthält die Prozentangabe für 14 auch 71; weitere, nicht identifizierte Thermolyseprodukte werden ebenfalls beobachtet.

Bei 32A sind nur Zersetzungsprodukte zu beobachten.

8. Kinetische Messung der Thermolyse von Bicyclohexenonen

Die Thermolyse der Bicyclen wird in dem angegebenen Temperaturbereich in Benzol-d₆ (0.14 mmol in 0.5 ml Lösungsmittel) im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen unter Reinststickstoff ausgeführt. Bei verschiedenen Temp. bestimmt man in Abhängigkeit von der Zeit die relative Menge an Bicyclus und thermischen Folgeprodukten aus den

NMR-Spektren durch Integration der entsprechenden Methylresonanzsignale.

Für die Gesamtreaktion wurden die kinetischen Parameter bestimmt. Aus der Auftragung von $\log (c/c_0 \cdot 100)$ gegen die Zeit [min] ermittelt man durch Korrelationsrechnung die Steigungen k' (Geschwindigkeitskonstante $k = k' \cdot \ln 10$) mit Hilfe des entsprechenden Programms für den elektronischen Tischrechner "olivetti programma 101".

Aus der Auftragung von $\log k$ gegen die reziproke absolute Temp. werden die Aktivierungsparameter durch Korrelationsrechnung bestimmt.

Aktivierungsparameter für die thermische Umlagerung von Bicyclus zu o-Chinolacetat in Benzol- d_6 ; (A [sec^{-1}])

System	Temp.-Bereich [$^{\circ}\text{C}$]	E_{akt} [kcal/mol]	$\log A$
<u>12A</u>	145.1 - 172.6	32.9 ± 0.9	12.0 ± 0.5
<u>12B</u>	145.0 - 176.3	34.2 ± 1.9	13.9 ± 0.9
<u>45B</u>	101.5 - 142.2	30.3 ± 0.2	13.0 ± 0.1
<u>48B</u>	119.5 - 176.3	34.6 ± 0.6	13.5 ± 0.3

9. Thermische Folgereaktionen

9.1. Thermolyse von o-Chinolderivaten in inertem Lösungsmittel:

0.14 mmol o-Chinolderivat werden in 0.5 ml Benzol- d_6 gelöst und unter Reinststickstoff im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen thermolytisiert. Dazu wird die Probe für eine bestimmte Zeit bei vorgegebener Temp. unter Lichtausschluß erhitzt. Die Zusammensetzung des Produktgemisches wird nach verschiedenen Zeiten NMR-spektroskopisch durch Integration der jeweiligen Methylresonanzsignale bestimmt. Die erhaltenen Produkte wurden in allen Daten

mit den bereits beschriebenen Verbindungen auf ihre Identität überprüft.

o-Chinol- derivat	Produktgemisch		Thermolyse- temp. [°C]	Thermolyse- dauer [min]	k [min ⁻¹]
<u>44</u>	9.5% <u>44</u>	90.5% <u>70</u>	168.0	240	1.05 · 10 ⁻²
<u>67</u>	88.2% <u>67</u>	11.8% <u>46</u>	162.5	349	4.21 · 10 ⁻⁴

Zur Isolierung von 70 dampft man die Reaktionslösung i.Vak. ein und kristallisiert aus Methanol; Ausb.: 87%, Schmp. 162-6°C.

9.2. Thermisches Gleichgewicht zwischen den o-Chinolacetaten 14 und 47:

Je 0.10 mmol o-Chinolacetat 14 bzw. 47 werden in 0.5 ml Benzol-d₆ gelöst. Beide Proben werden im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 26.5 h bei 145°C thermolysiert. Nach verschiedenen Zeiten bestimmt man die relative Menge der isomeren o-Chinolacetate aus den NMR-Spektren durch Integration der entsprechenden Methylresonanzsignale. Die Bildung von 71 wird bei dieser Temp. nicht beobachtet.

Thermolysedauer [h]	<u>14</u> [%]	<u>47</u> [%]
0	100 (0)	0 (100)
3.85	97.6 (68.5)	2.4 (31.5)
26.5	96.7 (96.7)	3.3 (3.3)

Die in Klammern genannten Werte gelten, wenn man von reinem 47 ausgeht.

9.3. Lösungsmittelfreie Thermolyse von o-Chinolacetat 14:

Je 0.14 mmol o-Chinolacetat 14 werden verschiedene Zeiten bei

190°C im Schmelzfluß thermolysiert. Nach raschem Abkühlen auf Raumtemp. wird die erstarrte Schmelze jeweils mit 3 ml Chloroform-d₁ aufgenommen. Die relativen Anteile an 14, 47 und 71 bestimmt man aus dem NMR-Spektrum durch Integration der entsprechenden Methylnresonanzsignale.

Thermolysedauer [min]	Produktgemisch [%]		
	<u>14</u>	<u>47</u>	<u>71</u>
30	72.3	3.6	24.1
60	53.8	2.9	43.3
90	23.1	1.4	75.5
120	8.3	1.1	90.6
180	7.8	0.4	91.6
240	1.8	0.2	98.0

Zur Isolierung des 2,3,5-Triphenyl-hydrochinon-1-acetats 71 werden 95 mg 14 in einem Mikroreagenzglas 5 h bei 190°C im Schmelzfluß thermolysiert; die erstarrte Schmelze wird in der eben notwendigen Menge Chloroform gelöst und aus wenig Methanol kristallisiert. Ausb.: 93.5% (89 mg), farbl. Nadeln, Schmp. 131-3°C ⁶⁾

Diacetat von 71:

Aus 56 mg 71 erhält man nach Acetylierung mit 3 ml Acetanhydrid und 50 mg wasserfreiem Natriumacetat 61 mg (99%) 2,3,5-Triphenyl-hydrochinon-diacetat 115, farbl. Nadeln, Schmp. 198-200°C, aus Äthanol (Lit. ⁶⁾ 198-200°C).

C₂₈H₂₂O₄ (422.48) Ber. C 79.60 H 5.25

Gef. C 79.50 H 5.30

IR(KBr): 1760 - 1765 cm⁻¹(CO). - ¹H-NMR(DCCl₃): Phenyl-H 7.1 - 7.6(m,16), CH₃ 1.92(s,3) und 1.64(s,3). - MS(20 eV): m/e= 422 (50%,M⁺), 381(27%), 380(69%), 339(74%), 338(100%).

Das Diacetat ist auch durch reduktive Acetylierung des entsprechenden

2,3,5-Triphenyl-p-benzochinon zugänglich ⁶⁾.

10. Thermolyse von Bicyclohexenonen in Methanol

Allgemeine Vorschrift:

0.16 mmol Bicyclus werden in 1 ml Methanol gelöst und unter Reinststickstoff im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen thermolysiert. Dazu wird die Probe für bestimmte Zeit bei vorgegebener Temp. unter Lichtausschluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel i.Vak. abgedampft und mit Chloroform-d₁ aufgenommen. Das Produktgemisch wird NMR-spektroskopisch analysiert. Neben unumgesetztem Bicyclus wird jeweils ein Methylester der Hexadiensäure beobachtet. Die Bicyclen 12A und 12B zeigen diese Reaktion nicht, es werden nur nicht identifizierte Zersetzungsprodukte beobachtet. Die Bicyclen 40A und 40B gehen unter diesen Bedingungen glatt in das 2,4-Cyclohexadienon 67 über.

Bicyclus	Produktgemisch		Temperatur [°C]	Thermolyse- dauer [min].
<u>12A</u>	60% <u>12A</u>	-	185.0	15
<u>12B</u>	35% <u>12B</u>	-	155.0	510
<u>45B</u>	19% <u>45B</u>	68% <u>63b</u>	124.5	150
<u>48B</u>	64% <u>48B</u>	36% <u>65b</u>	143.0	300
<u>40A</u>	-	100% <u>67</u>	148.0	180
<u>40B</u>	-	100% <u>67</u>	148.0	180

10.1. Thermische Beständigkeit von 61b in Methanol:

25 mg Hexadiensäureester 61b werden in 1 ml Methanol gelöst und in einem abgeschmolzenen Glasröhrchen unter Reinststickstoff bei Lichtausschluß 210 min bei 155°C thermolysiert. Anschließend wird das Lösungsmittel i.Vak. abgedampft und der verbleibende Rückstand mit CDCl₃ aufgenommen. Die NMR-spektroskopische Unter-

suchung zeigt keine Veränderung des eingesetzten Esters.

11. Thermolyse von Bicyclohexenonen in Dimethylaminlösung

Allgemeine Vorschrift:

0.16 mmol Bicyclus werden in 1 ml Benzol-d₆ gelöst und nach Zusatz von 0.5 ml einer wässrigen Dimethylaminlösung (33proz.) unter Reinststickstoff im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen thermolysiert. Dazu wird die Probe für eine bestimmte Zeit bei vorgegebener Temp. unter Lichtausschluß erhitzt. Anschließend wäscht man die benzolische Phase dreimal mit je 5 ml Wasser, trocknet über Na₂SO₄ und dampft i.Vak. ein. Das Produktgemisch wird NMR-spektroskopisch vermessen. Neben unumgesetztem Bicyclus wird jeweils ein Hexadiensäureamid als Hauptprodukt beobachtet. Alle Acetoxy-Bicyclen zeigen unter diesen Bedingungen nur nicht identifizierte Zersetzungsprodukte.

Bicyclus	Produktgemisch		Temperatur [°C]	Thermolyse- dauer [min]
<u>40A</u>	25% <u>40A</u>	40% <u>68a</u> ^{a)}	140	95
<u>40B</u>	30% <u>40B</u>	70% <u>68b</u>	130	70

a) Daneben liegen weitere, nicht identifizierte Produkte vor.

Das Produktgemisch der Thermolyse wird schichtchromatographisch getrennt (Kieselgel Merck 60 PF₂₅₄, Schichtdicke 1 mm, Fließmittel Benzol/Cyclohexan/Essigester 40:9:1). Die jeweils unterste Zone (R_f-Werte: 68a 0.05, 68b 0.10) wird mit Benzol/Methanol 30:20 eluiert und i.Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand wird mit Äthanol/Wasser kristallisiert.

6-i-Propoxy-2,5,6-triphenyl-3Z,5E-hexadien-(3,5)-säure-
dimethylamid 68a:
=====

Ausb.: 35%, farbl. Kristalle, Schmp. 154°C.

$C_{29}H_{31}NO_2$ (425.58) Ber. C 81.85 H 7.34 N 3.29
Gef. C 81.79 H 7.14 N 3.38

IR(KBr): 1647 cm^{-1} (CO). - UV(Äthanol): $\lambda_{max}(\log \epsilon) = 296$ nm
(4.23). - 1H -NMR($CDCl_3$): Phenyl-H 6.95 - 7.60(m,15), Benzyl-H
4.16(d,1; J=9.5Hz), Vinyl-H 5.93(dd,1; J=9.5Hz, J=11Hz) und
6.80(d,1; J=11Hz), NCH_3 2.16(s,3) und 2.76(s,3), CH_3 1.17(d,3;
J=6Hz) und 1.23(d,3; J=6Hz), CH 3.95(sept,1; J=6Hz). - MS
(70 eV): m/e= 425(76.6%, M^+), 383(10%), 353(76%), 312(30%), 311
(98%), 278(55%), 163(69%), 105(100%), 91(96%), 77(74%).

6-i-Propoxy-2,5,6-triphenyl-3Z,5Z-hexadien-(3,5)-säure-
dimethylamid 68b:
=====

Ausb.: 61%, farbl. Kristalle, Schmp. 90-5°C.

$C_{29}H_{31}NO_2$ (425.58) Ber. C 81.85 H 7.34 N 3.29
Gef. C 81.60 H 7.14 N 2.98

IR(KBr): 1650 cm^{-1} (CO). - UV(Äthanol): $\lambda_{max}(\log \epsilon) = 295$ nm
(4.02). - 1H -NMR($CDCl_3$): Phenyl-H 6.95 - 7.60(m,15), Benzyl-H
4.27(d,1; J=10Hz), Vinyl-H 5.74(dd,1; J=10Hz, J=11Hz) und
6.06(d,1; J=11Hz), NCH_3 2.25(s,3) und 2.74(s,3), CH_3 1.07(d,3;
J=6Hz) und 1.12(d,3; J=6Hz), CH 3.94(sept,1; J=6Hz). - MS
(70 eV): m/e= 426(16.3%, M^++1), 425(77%, M^+), 353(75%), 312(57%),
311(100%), 278(60%), 163(88%), 105(99%), 91(97%), 77(85%).

12. Photolyse von Bicyclohexenonen (Zwischenstufen-Nachweise
bei tiefer Temperatur in inertem Lösungsmittel)

Allgemeine Vorschrift zur Belichtung von Bicyclohexenonen in
einer IR-Tieftemperatur-Meßzelle ¹⁸⁾:

0.05 - 0.15 mmol Bicyclohexenon werden in 1 ml abs. Lösungs-

mittel (2-Methyltetrahydrofuran, Toluol, Benzol) gelöst und in einer CaF_2 -Zelle (Schichtdicke 0.2 mm) langsam auf die angegebene Temp. abgekühlt. Man belichtet mit einer UV-Lampe eine vorgegebene Zeit (siehe Tabellen 8 und 10). Die Bicyclen der A-Serie zeigen mit dem Auftreten einer intensiven Gelbfärbung (ausgenommen 38A und 40A) im IR-Spektrum eine charakteristische Keten-Absorptionsbande, die bei Temperaturerhöhung unter Lichtausschluß zugunsten einer längerwellig verschobenen o-Chinolacetat-Carbonylbande wieder verschwindet (38A und 40A zeigen nur Gelbfärbung, 32A zeigt weder Gelbfärbung noch eine charakteristische Carbonyl-Absorptionsbande). - Die Bicyclen der B-Serie zeigen außer 40B keine Keten-Absorptionsbande. Bei 45B und 48B wird mit dem Auftreten von charakteristischen Keton-Banden Gelbfärbung beobachtet; bei 12B und 40B tritt dabei keine Verfärbung auf. Bei Temperaturerhöhung unter Lichtausschluß verschwinden die Keton-Banden zugunsten von OH-Banden nach einiger Zeit vollständig. 50B liefert trotz erkennbarem Umsatz weder Keten- noch langwellig verschobene Carbonyl-Banden.

Belichtung von 45B bei -78°C im NMR-Röhrchen:

0.05 mmol 45B werden in 0.5 ml CDCl_3 /Toluol- d_8 2:1 gelöst und bei -78°C unter Reinststickstoff 60 min belichtet (Hg-Hochdruckbrenner TQ 150, Hanau). Die stark gelb gefärbte Lösung zeigt im ^1H -NMR-Spektrum bei -60°C die erwarteten Signale für ein ketonisiertes Phenol. Bei Temperaturerhöhung verschwindet die Gelbfärbung und damit auch das typische tert.H-Singulett zugunsten eines OH-Peaks. Im Bereich der Methylresonanzsignale wird keine charakteristische Verschiebung beobachtet.

6-exo-Acetoxy-3,6-diphenyl-bicyclo[3.1.0]hexen-(3)-on-(2) 45B:

^1H -NMR(CDCl_3 /Toluol- d_8 2:1, -60°C): Phenyl-H und Vinyl-H 7.0 -

7.6(m,11), Cyclopropyl-H um 3.00(m,2), CH₃ 1.79(s,3).

6-Acetoxy-2,5-diphenyl-cyclohexadien-(2,4)-on-(1) 97:

¹H-NMR(CDCl₃/Toluol-d₈ 2:1, -60°C): Phenyl-H und Vinyl-H 7.0 - 7.6(m,12), tert. H 6.53(s,1), CH₃ 1.97(s,3). Starke Gelbfärbung.

3,6-Diphenyl-brenzcatechin-monoacetat 98:

¹H-NMR(CDCl₃/Toluol-d₈ 2:1, 21°C): Phenyl-H 6.8 - 7.5(m,12), OH 6.32(1), CH₃ 1.98(s,3). Farblos.

Belichtung von 12B und 40B bei 21°C im NMR-Röhrchen:

0.05 mmol Bicyclus werden in 0.5 ml Benzol-d₆, abs. gelöst und bei Raumtemp. unter Reinststickstoff im NMR-Röhrchen belichtet (Hg-Hochdruckbrenner TQ 150, Hanau). Nach 30 min Belichtungszeit beobachtet man im ¹H-NMR-Spektrum die charakteristischen Protonenresonanz-Signale, die mit unterschiedlicher Geschwindigkeit unter Lichtausschluß in phenolische Folgeprodukte übergehen (siehe Tabelle 10).

13. Belichtung von Bicyclohexenonen in Benzol

Eine vorgegebene Menge Bicyclus wird in Benzol, abs. gelöst und unter Reinststickstoff 45 min bei Raumtemp. belichtet (2 Hg-Hochdruckbrenner TQ 150, Hanau). Es kann zeitweilig Gelbfärbung beobachtet werden. Nach beendeter Belichtung wird das Lösungsmittel i.Vak. abgedampft und der verbleibende Rückstand in CDCl₃ gelöst. Die Zusammensetzung des Substanzgemisches wird NMR-spektroskopisch durch Integration der entsprechenden Methylresonanzsignale ermittelt. Die erhaltenen Produkte wurden in allen Daten mit den bereits beschriebenen Verbindungen auf ihre Identität überprüft.

Bicyclus	[mmol]	Produktgemisch				Volumen [ml]
<u>45B</u>	0.16	88 %	<u>98</u>	12 %	<u>102</u>	7
<u>48B</u>	0.53	80.4%	<u>8+9</u> ⁶⁾	11.7%	<u>93</u> 7.5% <u>88</u>	50

3,6-Diphenyl-brenzcatechin-monoacetat 98:

Die Isolierung von 98 erfolgt durch schichtchromatographische Trennung des Belichtungsgemisches aus 45B (Kieselgel Merck 60 PF₂₅₄, Schichtdicke 1 mm, Fließmittel Benzol). Die farblose Zone (R_f -Wert 0.05) wird mit Benzol/Methanol 49:1 eluiert, i. Vak. eingedampft und mit wenig Methanol kristallisiert. Farbl. Kristalle, Schmp. 128°C, Ausb.: 86% d.Th.



(304.33)

Ber. C 78.93 H 5.30

Gef. C 78.64 H 5.17

IR(KBr): 1744 und 1749(CO,Acetat), 3351 cm^{-1} (OH). - 1H -NMR(CDCl₃): Phenyl-H 7.13(dd,2; J=8Hz) und 7.2 - 7.7(m,10), OH um 5.40(1), CH₃ 2.13(s,3). - MS(20 eV): m/e= 304(9.7%,M⁺), 263(12%), 262(100%).

Diacetat von 98:

Ausb.: 88% 3,6-Diphenyl-brenzcatechin-diacetat 110, farbl. Kristalle, Schmp. 119-20°C (aus siedendem Äthanol).



(346.36)

Ber. C 76.28 H 5.24

Gef. C 76.43 H 6.16

IR(KBr): 1778 cm^{-1} (CO,Acetat). - 1H -NMR(CDCl₃): Phenyl-H 7.3 - 7.55(m,12), CH₃ 2.09(s,6). - MS(25 eV): m/e= 346(4.4%,M⁺), 304 (12%), 263(26%), 262(100%), 215(11%), 43(34%).

2,6-Diphenyl-resorcin-monoacetat-(3) 102:

Die Verbindung wurde nicht in Substanz isoliert, sondern nur im 1H -NMR-Spektrum des Belichtungsgemisches aus 45B beobachtet: 1H -NMR(CDCl₃): Phenyl-H 7.2 7.6(m,12), OH 5.40(1), CH₃ 1.96(s,3).

13.1. Vorschrift zur Darstellung von 3,6-Diphenyl-brenzcatechin

105 aus 98:

Durch eine Lösung von 70 mg 98 in 5 ml Benzol und 5 ml Methanol wird 30 min Reinststickstoff geleitet. Dann fügt man unter Rühren bei 50°C eine Lösung von 50 mg KOH in 5 ml Methanol hinzu, rührt 5 min nach, säuert mit 2.5 ml Eisessig an und versetzt mit 20 ml Wasser und 20 ml Benzol. Nach Abtrennen der Benzolphase extrahiert man die wässrige Lösung nochmals mit Benzol. Die vereinigten Benzolextrakte werden neutral gewaschen, getrocknet und i.Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand wird mit Methanol aufgenommen und zur Ausfällung des Brenzcatechins tropfenweise mit Wasser versetzt. Ausb.: 50 mg(83%) schwach violett gefärbte Nadeln. Nach NMR-spektroskopischer Überprüfung wurde das Produkt sofort weiterverarbeitet.

13.2. Vorschrift zur Darstellung von 2-Methoxy-4,7-diphenyl-1,3-

benzodioxol 106 aus 105:

50 mg 105 werden in 0.5 ml Trimethylorthoformiat 15 min bei 60°C, dann weitere 45 min bei 95-100°C gehalten. Danach wird i.Vak. eingengt und mit wenig Benzol aufgenommen. Das Gemisch wird schichtchromatographisch getrennt(Kieselgel Merck 60 PF₂₅₄, Schichtdicke 1 mm, Fließmittel Benzol). Es werden die zwei oberen Zonen mit Benzol/Methanol 49:1 eluiert.

R _f -Wert	Verbindung	Ausb. [%]	Schmp. [°C]
0.57	<u>106</u>	34	141-3
0.16	<u>107</u>	28	- a)

a) nicht kristallin

2-Methoxy-4,7-diphenyl-1,3-benzodioxol 106^{+) :}

$C_{20}H_{16}O_3$ (304.33) Ber. C 78.93 H 5.30
Gef. C 78.75 H 5.16

IR(KBr): keine CO- und keine OH-Bande. - 1H -NMR($CDCl_3$): Phenyl-H 7.20(s,2) und 7.3 - 7.9(m,10), tert. H 7.00(s,1), CH_3 3.47(s,3). - MS(70 eV): m/e= 305(74.2%, $M^+ + 1$), 304(100%, M^+), 303(74%, $M^+ - 1$), 273(98%), 215(91%), 136(31%).

3,6-Diphenyl-brenzcatechin-monomethyläther 107^{+) :}

IR(KBr): 3403 cm^{-1} (OH). - 1H -NMR($CDCl_3$): Phenyl-H 7.07(dd,2; J=8Hz) und 7.3 - 7.75(m,10), OH 6.20(s,1), CH_3 3.49(s,3).

13.3. Diacetate aus Triphenyl-Folgeprodukten:

2,5,6-Triphenyl-resorcin-monoacetat-(3) 93:

Die Verbindung kann wegen der übereinstimmenden R_f -Werte mit den Hauptprodukten 8 und 9 nicht isoliert werden.

1H -NMR($CDCl_3$): Phenyl-H 6.9 - 7.8(m,16), OH 5.2(1), CH_3 2.02(s,3). - (C_6D_6): Phenyl-H 6.9 - 7.6(m,16), OH 5.2(1), CH_3 1.51(s,3).

Diacetat von 93:

Aus dem Diacetatgemisch können 10% 2,5,6-Triphenyl-resorcin-diacetat 112 isoliert werden. Farblose Kristalle, Schmp. 160°C (Lit. ⁸⁰⁾ 161°C). Das aus 93 hervorgegangene Diacetat 112 stimmt in allen spektroskopischen Daten mit dem auf unabhängigen Wege aus 111 synthetisierten Diacetat überein ⁸⁰⁾.

IR(KBr): 1760 cm^{-1} (CO,Acetat). - 1H -NMR($CDCl_3$): Phenyl-H 7.05 - 7.6(m,16), CH_3 1.55(s,3) und 1.97(s,3).

^{+)Vergleiche entsprechende Daten triphenylsubstituierter Produkte ⁶⁾.}

Diacetat von 8 und 9:

Ausb.: 78.5% 3,4,6-Triphenyl-brenzcatechin-diacetat 116 ⁶⁾,

farbl. Kristalle, Schmp. 148-9°C (aus Äthanol/Wasser).

IR(KBr): 1767 und 1772 cm⁻¹(CO,Acetat). - ¹H-NMR(CDCl₃): Phenyl-H

7.1 - 7.7(m,16), CH₃ 1.96(s,3) und 2.10(s,3).

Diacetat von 11:

Ausb.: 81% 2,4,6-Triphenyl-resorcin-diacetat 109 ⁶⁾, farbl.

Kristalle, Schmp. 157-9°C (aus Äthanol).

¹H-NMR(CDCl₃): Phenyl-H 7.3 - 7.7(m,16), CH₃ 1.70(s,6).

13.4. Bestimmung des Isomerisierungsgleichgewichts von 8 und 9:

50 mg 3,4,6-Triphenyl-brenzcatechin-monoacetat-(2) 8 werden in 0.5 ml des entsprechenden Lösungsmittels gelöst und eine bestimmte Zeit bei 50°C unter Lichtausschluß im NMR-Röhrchen thermolysiert. Anschließend bestimmt man die Anteile der Isomeren 8 und 9 NMR-spektroskopisch durch Integration der entsprechenden Methylresonanzsignale.

Lösungsmittel	Isomerisierungsdauer [min]	Gleichgewichtszusammensetzung	
C ₆ D ₆ , abs. ⁶⁾	180	45% <u>8</u>	55% <u>9</u>
C ₆ D ₆ /CD ₃ OD 2:1	60	56% <u>8</u>	44% <u>9</u>

14. Belichtung von Bicyclohexenonen in Dioxan/HCl

Eine vorgegebene Menge Bicyclus wird in Dioxan/2N HCl gelöst und unter Reinststickstoff bei 10°C eine bestimmte Zeit belichtet (Hg-Hochdruckbrenner TQ 150, Hanau). Eine Gelbfärbung der Lösung wird nicht beobachtet. Das Belichtungsgemisch wird in

500 ml Wasser 200 ml Benzol eingegossen und 20 min gerührt. Nach Abtrennen der organischen Phase wird nochmals mit 10 ml Benzol extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit Wasser neutral gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und i.Vak. eingedampft. Die Zusammensetzung des Produktgemisches wird NMR-spektroskopisch durch Integration der entsprechenden Methylenresonanzsignale ermittelt. Die erhaltenen Produkte wurden in allen Daten mit den bereits beschriebenen Verbindungen auf ihre Identität überprüft.

Bicyclus [mmol]	Produktgemisch	Verhältnis Dioxan/2N HCl	Belichtungszeit [min]
<u>458</u> 0.20	80% <u>96</u> 20% <u>98</u>	20:25	50
<u>488</u> 0.50	52% <u>88</u> 48% <u>8+9</u>	100:40	30 a)

a) Belichtung erfolgt mit zwei UV-Lampen.

2,5-Diphenyl-hydrochinon-1-acetat 96:

Die Isolierung von 96 erfolgt durch schichtchromatographische Trennung des Belichtungsgemisches aus 458 (Kieselgel Merck 60 PF₂₅₄, Schichtdicke 1 mm, Fließmittel Benzol). Die farblose Zone (R_f -Wert 0.07) wird mit Benzol Methanol 49:1 eluiert, i.Vak. eingedampft und mit wenig Methanol kristallisiert. Farbl. Kristalle Schmp. 169°C, Ausb.: 83% d.Th.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (304.33) Ber. C 78.93 H 5.30

Gef. C 78.73 H 5.17

IR(KBr): 1723(CO,Acetat), 3284 cm^{-1} (OH). - (CCl_4): 1766 cm^{-1} (CO, Acetat). - $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: Phenyl-H 7.00(s,1) und 7.02(s,1), sowie 7.2 - 7.6(m,10), OH um 5.40(1), CH_3 2.06(s,3). - MS(25 eV): m/e = 304(7.9%, M^+), 262(100%), 77(10%), 43(11%).

Diacetat von 96:

Ausb.: 73% 2,5-Diphenyl-hydrochinon-diacetat 114, farbl. Kristalle, Schmp. 189-91°C (aus CHCl_3 /Äthanol).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (346.36) Ber. C 76.28 H 5.24
Gef. C 76.26 H 5.07

IR(KBr): 1753 und 1762 cm^{-1} (CO, Acetat). - $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: Phenyl-H 7.18(s,2) und um 7.40(m,10), CH_3 2.08(s,6). - MS(25 eV): m/e= 346 (16.4%, M^+), 262(100%).

2,3,5-Triphenyl-hydrochinon-4-acetat 88:

Die Isolierung von 88 erfolgt durch mehrfach-schichtchromatographische Trennung ¹⁰⁸ des Belichtungsgemisches aus 48B (Kieselgel Merck 60 PF₂₅₄, Schichtdicke 1 mm, Fließmittel Benzol). Nach viermaligem Aufsteigen des Fließmittels wird die farblose Zone (R_f -Wert 0.17) über den Brenzcatechin-Derivaten mit Benzol/Methanol 49:1 eluiert, i.Vak. eingedampft und aus wenig Methanol kristallisiert. Farbl. Kristalle, Schmp. 166-8°C, Ausb.: 37% d.Th.

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (380.45) Ber. C 82.08 H 5.30
Gef. C 82.10 H 5.28

IR(KBr): 1725(CO, Acetat), 3327 cm^{-1} (OH). - $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: Phenyl-H 7.1 - 7.7(m,16), OH 5.05(s,1), CH_3 1.63(s,3). - (C_6D_6): Phenyl-H 6.5 - 7.6(m,16), OH um 5.3(1), CH_3 1.35(s,3). - MS(70 eV): m/e= 380(8.6%, M^+), 339(76%), 338(100%).

Diacetat von 88:

Ausb.: 69% 2,3,5-Triphenyl-hydrochinon-diacetat 115⁶⁾, farbl. Kristalle, Schmp. 198-200°C (aus Äthanol).

IR (KBr): 1760 - 65 cm^{-1} (CO, Acetat). - $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 7.15 - 7.7 (m,16), CH_3 1.92(s,3) und 1.64(s,3).

14.1. Vorschrift zur Oxidation von 70 und 96 zu p-Benzochinonen:

Eine vorgegebene Menge phenylsubstituiertes Hydrochinonmonoacetat wird in 30 ml Eisessig bei 40°C gelöst. Man fügt eine Lösung von 250 mg Chromtrioxid in 12.5 ml 60proz. Essigsäure hinzu und rührt damit 30 min bei 40°C. Nach Zusatz von 70 ml Wasser wird 5 mal mit je 20 ml Benzol extrahiert. Der orangegelbe Extrakt wird neutral gewaschen und i.Vak. eingedampft. 142 wird durch Kristallisation aus Chloroform/Äthanol direkt erhalten. Zur Isolierung von 104 ist eine schichtchromatographische Trennung notwendig.

Ausgangs- produkt	Menge [mmol]	p-Benzochinon	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	Lit.-Schmp. [°C]
<u>70</u>	0.40	<u>142</u> ¹¹⁰⁾	88	135-6	137-8
<u>96</u>	0.20	<u>104</u> ⁸¹⁾	25	213-5	214

2,6-Diphenyl-p-benzochinon 142:

Die Substanz stimmt mit der auf unabhängigem Wege synthetisierten Verbindung Überein ¹¹⁰⁾.

$C_{18}H_{12}O_2$ (260.28) Ber. C 83.06 H 4.65

Gef. C 82.83 H 4.53

IR(KBr): 1644 und 1660 cm^{-1} (CO). - 1H -NMR(CDC $_3$): Phenyl-H 7.47

(m, 10), Vinyl-H 6.92(s, 2). - MS(25 eV): m/e = 260(96%, M $^+$), 232(42%), 231(20%), 203(14%), 102(100%), 76(18%).

2,5-Diphenyl-p-benzochinon 104:

Der gelbe Extrakt wird durch präparative Schichtchromatographie getrennt (Kieselgel Merck 60 PF₂₅₄, Schichtdicke 1 mm, Fließmittel Benzol). Das Chinon erscheint als gelber Streifen (R_f -Wert 0.90) nahe unter der Fließgrenze. Man eluiert mit Benzol/Methanol 49:1. Nach dem Eindampfen des Lösungsmittels i.Vak. wird zur Kristallisation in 1 ml Benzol stehen gelassen; die

Substanz stimmt mit der auf unabhängigem Wege synthetisierten Verbindung überein⁸¹⁾.

IR(KBr): 1640 cm^{-1} (CO). - MS(25 eV): $m/e = 260(100\%, M^+)$, 259(77%), 203(11%), 102(96%).

15. Belichtung von Bicyclohexenonen in Lösungsmitteln verschiedener Polarität

Allgemeine Vorschrift:

Eine vorgegebene Menge Bicyclus wird in dem entsprechenden Lösungsmittel gelöst und bei 10°C unter Reinststickstoff belichtet (Hg-Hochdruckbrenner TQ 150, Hanau). Anschließend wird das Lösungsmittel i.Vak. abgedampft. Der verbleibende Rückstand wird in CDCl_3 gelöst und NMR-spektroskopisch vermessen. Belichtungsansätze in deuterierten Lösungsmitteln im NMR-Röhrchen werden direkt vermessen. Die Zusammensetzung des Substanzgemisches bestimmt man durch Integration der entsprechenden Methylresonanzsignale. Die erhaltenen Produkte wurden in allen Daten mit den bereits beschriebenen Verbindungen auf ihre Identität überprüft.

Bicyclus	Menge [mmol]	Volumen [ml]	Belichtungs- dauer [min]	Lösungs- mittel	Tabelle
<u>12A</u>	0.26	200	100	undeut.	9 und 23
<u>12B</u>	0.07	0.5	45/150	deuteriert	23
<u>40B</u>	0.10	0.5	270	"	23
<u>48B</u>	0.10	0.5	60	"	11

15.1. Tabelle 23

Zusammensetzung des Belichtungsgemisches von Bicyclo-
[3.1.0]hexenonen in Lösungsmitteln verschiedener Polarität

Lösungsmittel Benzol/Methanol		Bicyclus	Produktzusammensetzung [%]		
[Vol. %]		<u>12A</u>	<u>14</u> ⁶⁾	<u>61a+61b</u>	<u>71</u> ⁶⁾
100	: 0		100	0	0
90	: 10		63.5	9	27.5
70	: 30		37	31	32
50	: 50		6	61	33
35	: 65		<1	63	36
0	: 100		0	64	36
		<u>12B</u>	<u>11</u> ⁶⁾		<u>71</u> ⁶⁾
100 ^{a)}	: 0		45.9		54.1
100	: 0		40.4		59.6
83	: 17		12.6		87.4
		<u>40B</u>	<u>85</u>	sekund. Photoprod. ^{b)}	
100	: 0		68		32
80	: 20		100		0

a) Über Al_2O_3 -Säule getrocknet; b) nicht identifiziert.

15.2. Vorschrift zur Isolierung und Ätherspaltung von 85:

2,4,6-Triphenyl-resorcin-3-i-propyläther 85:

Aus dem Belichtungsansatz von 40B kann 85 durch Kristallisation aus Äthanol isoliert werden. Ausb.: 91%, farbl. Kristalle, Schmp.

100-3°C (aus Äthanol).

$C_{27}H_{24}O_2$ (380.46) Ber. C 85.23 H 6.36
Gef. C 85.31 H 6.42

IR(KBr): 3511 und 3530 cm^{-1} (OH). - 1H -NMR($CDCl_3$): Phenyl-H 6.9 - 8.0(m,16), OH 5.18(s,1), CH_3 0.64(d,6; J=6Hz), CH 3.67(sept,1; J=6Hz). - (C_6D_6): Phenyl-H 7.2 - 7.7(m,16), OH 5.28(s,1), CH_3 0.63(d,6; J=6Hz), CH 3.56(sept,1; J=6Hz). - MS(70 eV): m/e= 380(73.5%, M^+), 340(72%), 339(100%), 105(26%), 78(71%).

Ätherspaltung von 85 mit BBr_3 ^{111,112}:

20 mg 85 werden in 2 ml Benzol gelöst und in einem mit Eis gekühlten Kolben mit zwei Tropfen Bortribromid versetzt. Anschließend wird 40 min auf dem Wasserbad erhitzt, danach wird der Rückstand mit 1 ml 10proz. NaOH versetzt. Nach Neutralisation und mehrmaligem Waschen läßt sich das Resorcin aus der benzolischen Phase langsam kristallisieren. Ausb.: 10 mg 2,4,6-Triphenyl-resorcin ¹⁴³, farbl. Kristalle, Schmp. 163-4°C (Lit. ⁶) 164-5°C).

Die Substanz ist identisch mit der von H.Perst auf unabhängigem Wege dargestellten Verbindung ^{7,40}.

16. Belichtung von Bicyclohexenonen in Anwesenheit von Dimethylamin

Allgemeine Vorschrift:

Eine vorgegebene Menge Bicyclus wird in 30 ml Benzol gelöst und mit 1 ml 33proz. wässriger Dimethylaminlösung versetzt. Das Gemisch wird in einem 50 ml-Durankolben unter Rühren bei Raumtemp. belichtet (Hg-Hochdruckbrenner TQ 81, Hanau). Anschließend wird die benzolische Phase mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und i.Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand wird mit $CDCl_3$ aufgenommen und NMR-spektroskopisch vermessen. Die Zusammensetzung wird durch Integration der entsprechenden Methylresonanzsignale

ermittelt.

Bicyclus	Menge [mmol]	Produktgemisch		Belichtungs- zeit [min]
<u>40A</u>	0.16	54% <u>68a</u>	24% <u>68b</u>	60
<u>40B</u>	0.11	7% <u>68a</u>	7% <u>68b</u>	60

a) Die verbleibenden 86% sind den Abfangprodukten der polaren Zwischenstufe 82 zuzuordnen. ⁺⁾

17. Belichtung von o-Chinolderivaten (Zwischenstufen-Nachweise bei tiefer Temperatur in inertem Lösungsmittel)

Allgemeine Vorschrift zur Belichtung von o-Chinolderivaten in einer IR-Tieftemperatur-Meßzelle ¹⁸⁾:

0.05 - 0.15 mmol o-Chinolacetat werden in 1 ml 2-Methyltetrahydrofuran gelöst und in einer CaF₂-Zelle (Schichtdicke 0.2 mm) langsam auf die angegebene Temp. abgekühlt. Man belichtet vorgegebene Zeit mit einer UV-Lampe (siehe Tabelle 16). Mit dem Auftreten einer Keten-Absorptionsbande ist eine starke Gelbfärbung der Lösung zu beobachten (nicht bei den Ketenen aus 67 und 121). Bei anschließender Temperaturerhöhung der Zelle auf Raumtemp. unter Lichtausschluß verschwindet die Keten-Absorptionsbande wieder zugunsten der o-Chinolacetat-Carbonylbande. Eine Carbonylbande für Bicyclisierungs- bzw. Folgeprodukte wird nur bei 67 und 123 beobachtet.

Belichtung von 44 bei -78°C im NMR-Röhrchen:

0.05 mmol 44 werden in 0.5 ml Toluol-d₈ gelöst und bei -78°C unter Reinststickstoff belichtet (Hg-Hochdruckbrenner TQ 150, Hanau). Nach 30 min Belichtungszeit ist 44 nicht mehr nachweisbar, die Lösung ist intensiv gelb gefärbt und zeigt nur noch

⁺⁾ vergleiche 77).

die Keten-Absorptionen von 62b. Nach weiteren 60 min Belichtungszeit tritt zusätzlich ein Keten-Isomerisierungsprodukt auf.

6-Acetoxy-2,6-diphenyl-cyclohexadien-(2,4)-on-(1) 44:

$^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d_8 , -60°C): Phenyl-H 7.10 - 7.70(m,10), Vinyl-H um 5.88 und 6.27(m,3), CH_3 1.68(s,3).

6-Acetoxy-2,6-diphenyl-hexadien-(3,5)-keten-(1) 62b:

$^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d_8 , -60°C): Phenyl-H 7.0 - 7.4(m,10); Vinyl-Protonen: H_a um 6.72(m,1), H_b um 6.40(m,1) und H_c 5.35(dd,1; J_{ac} und J_{bc} = 11Hz); CH_3 1.48(s,3).

isomeres 6-Acetoxy-2,6-diphenyl-hexadien-(3,5)-keten-(1) 62a:

$^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d_8 , -60°C): Phenyl-H, Vinyl- H_a und H_b nicht unterscheidbar von 62b, Vinyl- H_c 5.43(dd,1), CH_3 1.58(s,3).

Die Lösung mit 62b wird unter Lichtausschluß bei verschiedenen Temp. thermolysiert und die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches NMR-spektroskopisch bestimmt.

Temperatur [$^\circ\text{C}$]	<u>44</u> [%]	<u>45B</u> [%]	Thermolyse-dauer [h]
- 65	92.1	7.9	120
$\pm$ 0	89.5	10.5	48
+ 62	87.0	13.0	0.5

Thermisches Verhalten der isomeren Ketene 62a und 62b:

0.10 mmol 44 werden in 0.5 ml Toluol- d_8 gelöst und bei -78°C unter Reinststickstoff belichtet (Hg-Hochdruckbrenner TQ 150, Hanau). Nach 3 h Belichtungszeit zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (-60°C) der intensiv gelb gefärbten Lösung ein Ketengemisch

von annähernd 50% 62a und 50% 62b.

Die Lösung wird in 10 min auf Raumtemp. erwärmt und nach Verschwinden der intensiven Gelbfärbung NMR-spektroskopisch untersucht. Neben den bekannten Methylresonanzsignalen für 44 und 45B sind keine weiteren Methylresonanzsignale zu beobachten.

Belichtung von 119 bei -78°C im NMR-Röhrchen:

0.07 mmol o-Chinolacetat 119 werden in 0.5 ml Toluol- d_8 gelöst und bei -78°C unter Reinststickstoff belichtet (Hg-Hochdruckbrenner TQ 150, Hanau). Nach 80 min Belichtungszeit ist kein o-Chinolacetat mehr nachweisbar, die Lösung ist stark gelb gefärbt und zeigt nur noch Keten-Absorptionen. Bereits zu diesem Zeitpunkt kann eine beginnende Keten-Isomerisierung von 124b zu 124a festgestellt werden, die sich nach weiteren 60 min Belichtungszeit zu einem Produktverhältnis von ungefähr 2.5 : 1 einstellt.

6-Acetoxy-6-phenyl-cyclohexadien-(2,4)-on-(1) 119:

$^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d_8 , -60°C): Phenyl-H um 7.0 und 7.5(m,5), Vinyl-H 5.60 - 6.20(m,4), CH_3 1.66(s,3).

6-Acetoxy-6-phenyl-hexadien-(3,5)-keten-(1) 124b:

$^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d_8 , -60°C): Phenyl-H um 7.10 und 7.45(m,5); Vinyl-Protonen: H_a und H_b 5.70 - 6.17(m,2), H_c 5.03(dd,1; $J_{bc}=10\text{Hz}$), H_d 3.22(d,1; $J_{cd}=11\text{Hz}$); CH_3 1.67(s,3).

isomeres 6-Acetoxy-6-phenyl-hexadien-(3,5)-keten-(1) 124a:

$^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d_8 , -60°C): Phenyl-H um 7.0 und 7.45(m,5); Vinyl-Protonen: H_a und H_b um 6.0(m,2), H_c 5.21(dd,1; $J_{bc}=10\text{Hz}$), H_d 3.26(d,1; $J_{cd}=11\text{Hz}$); CH_3 1.64(s,3).

17.1. Ketten-Abfangreaktionen mit Methanol bei -78°C :

50 mg (0.16 mmol) o-Chinolacetat 44 werden in 1 ml Toluol gelöst und bei -78°C im NMR-Röhrchen belichtet (Hg-Hochdruckbrenner TQ 150, Hanau). Nach beendeter Belichtung wird die tiefgelbe Lösung in 1 ml Methanol eingetragen und langsam auf Raumtemp. erwärmt. Die Zusammensetzung des Produktgemisches wird NMR-spektroskopisch bestimmt. Dazu dampft man die Reaktionslösung i.Vak. ein und nimmt mit CDCl_3 auf. Die relativen Anteile der isomeren Hexadiensäure-ester ermittelt man durch Integration der entsprechenden Methylresonanzsignale.

Belichtungszeit [min]	Hexadiensäureester	
	<u>63a</u>	<u>63b</u>
30	0	: 100
180	17	: 83

18. Belichtung von o-Chinolderivaten in Methanol

Allgemeine Vorschrift:

Eine gegebene Menge o-Chinolacetat wird in einem 250 ml-Solidexkolben in 200 ml Methanol gelöst und bei Raumtemp. unter Rühren im Reinststickstoffstrom bis zur Entfärbung der gelben Lösung belichtet. Das Lösungsmittel wird i.Vak. abgedampft. Es wird, sofern möglich, aus Chloroform/Äthanol kristallisiert. ^1H -NMR-Daten siehe Tabelle 20.

o-Chinol- acetat	Menge [mmol]	Ester	UV-Lampen- typ	Belichtungs- zeit [min]	Ausb. [%]	Schmp. [$^{\circ}\text{C}$]
<u>14</u>	0.79	<u>61b</u>	TQ 150, Hanau	140	41.0	117-8
<u>44</u>	0.33	<u>63b</u>	TQ 81, Hanau	10	81.5	74
<u>47</u>	0.26	<u>65b</u>	TQ 150, Hanau	15	85.0	- a)
<u>120</u>	0.44	<u>137a</u> b)	TQ 150, Hanau	50	21.0	178

a) farbl. Öl; b) Das im Überschuß vorhandene Isomere 137b kristallisiert erst danach.

6-Acetoxy-2,5,6-triphenyl-3Z,5Z-hexadien-(3,5)-säure-methyl-
ester 61b:

Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Produktgemisches ergibt neben 57% 61b 43% 61a. Nur 61b fällt kristallin an.

$C_{27}H_{24}O_4$ (412.49) Ber. C 78.62 H 5.86
Gef. C 78.59 H 5.88

IR(KBr): 1733(CO,Ester), 1760 cm^{-1} (CO,Acetat). - MS(70 eV):
m/e= 412(6%, M^+), 370(99%), 311(67%), 221(35%), 105(100%).

6-Acetoxy-2,6-diphenyl-3Z,5E-hexadien-(3,5)-säure-methylester 63b:

Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Produktgemisches ergibt >90% 63b. Nur 63b fällt kristallin an.

$C_{21}H_{20}O_4$ (336.37) Ber. C 74.98 H 5.99
Gef. C 75.15 H 5.76

IR(KBr): 1724(CO,Ester), 1753 und 1763 cm^{-1} (CO,Acetat). - MS
(20 eV): m/e= 336(3%, M^+), 294(99%), 262(36%), 235(100%), 105
(100%).

6-Acetoxy-2,3,6-triphenyl-3E,5E-hexadien-(3,5)-säure-methyl-
ester 65b:

65b fällt als farbloses Öl an und ist nicht kristallin zu erhalten; die Ausb. folgt aus NMR-spektroskopischer Untersuchung des Produktgemisches. 65b erhält man einheitlich durch schichtchromatographische Trennung (Kieselgel Merck 60 PF₂₅₄, Schichtdicke 1 mm, Fließmittel Benzol). Die farblose Zone des Chromatogramms (R_f -Wert 0.2) wird mit Benzol/Methanol 49:1 eluiert und i.Vak. eingedampft.

$C_{27}H_{24}O_4$ (412.49) Ber. C 78.62 H 5.86
Gef. C 78.51 H 5.87

IR(KBr): 1739-40(CO,Ester), 1762 cm^{-1} (CO,Acetat). - MS (70 eV):
m/e= 412(4.5%, M^+), 370(96%), 233(38%), 105(100%).

6-Acetoxy-2,3,5,6-tetraphenyl-3E,5E-hexadien-(3,5)-säure-methyl-
ester 137a:

Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Produktgemisches ergibt einen relativen Anteil von 69% 137b neben 31% 137a. Zunächst kristallisiert 137a aus dem Gemisch, anschließend fällt nach längerem Stehenlassen der Mutterlauge auch 137b aus.

$C_{33}H_{28}O_4$ (488.59) Ber. C 81.12 H 5.78

Gef. C 80.95 H 5.68

IR(KBr): 1742(CO, Ester), 1756 cm^{-1} (CO, Acetat). - MS(70 eV): m/e= 488(4.8%, M^+), 446(50%), 297(88%), 296(93%), 105(100%).

6-Acetoxy-2,3,5,6-tetraphenyl-3E,5Z-hexadien-(3,5)-säure-methyl-
ester 137b:

Ausb.: 90 mg (42%), farbl. Kristalle, Schmp. 139°C.

$C_{33}H_{28}O_4$ (488.59) Ber. C 81.12 H 5.78

Gef. C 81.16 H 5.71

IR(KBr): 1733(CO, Ester), 1759 cm^{-1} (CO, Acetat). - MS(70 eV): m/e= 488(4.4%, M^+), 446(75%), 428(25%), 309(26%), 297(73%), 296(92%), 105(100%).

19. Zeitliche Verfolgung der Photolyse von Bicyclohexenonen und
o-Chinolderivaten in Methanol

Allgemeine Vorschrift:

0.79 mmol Ausgangsprodukt werden in 200 ml Methanol gelöst und in einem 250 ml-Pyrex-Kolben unter ständigem Rühren belichtet. In bestimmten Zeitabständen werden jeweils 20 ml der belichteten Lösung entnommen, i.Vak. eingedampft und NMR-spektroskopisch in $CDCl_3$ vermessen. Die Anteile der isomeren Hexadiensäureester werden durch Integration der entsprechenden Methylresonanzsignale bestimmt.

Ausgangsprodukt:

6-Acetoxy-2,5,6-triphenyl-cyclohexadien-(2,4)-on-(1) 14

UV-Lampe: 2 Hg-Hochdruckbrenner TQ 150, Hanau

siehe Tabelle 19.

Ausgangsprodukt:

6-endo-Acetoxy-1,3,6-triphenyl bicyclo[3.1.0]hexen-(3)-on-(2) 12A

UV-Lampe: 2 Hg-Hochdruckbrenner TQ 150, Hanau

Belichtungszeit [min]	Relative Anteile der Hexadiensäureester	
	<u>61b</u>	<u>61a</u>
10	50	50
20	51	49
30	50	50
40	50	50
60	51	49

Ausgangsprodukt:

6-Acetoxy-2,3,5,6-tetraphenyl-cyclohexadien-(2,4)-on-(1) 120:

UV-Lampe: Hg-Hochdruckbrenner TQ 81, Hanau

Belichtungszeit [min]	Relative Anteile der Hexadiensäureester		
	<u>137b</u>		<u>137a</u>
5	9	:	1
10	8	:	2
15	8	:	2
25	7	:	3
45	7	:	3
75	6	:	4

20. Belichtung von o-Chinolderivaten in Gegenwart von
Dimethylamin

Allgemeine Vorschrift:

0.79 mmol o-Chinolderivat werden in einem 250 ml-Solidex-Dreihalskolben in 150 ml Benzol gelöst und nach Zusatz von 3 ml einer 33proz. wässrigen Dimethylaminlösung unter Rühren im Reinststickstoffstrom vorgegebene Zeit bei Raumtemp. belichtet (Hg-Hochdruckbrenner TQ 81, Hanau). Man wäscht mit Wasser neutral; die Benzolphase wird getrocknet und i.Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand wird unterschiedlich weiterbehandelt.

NMR-Daten siehe Tabelle 20.

o-Chinol- derivat	Hexadien- säureamid	Belichtungs- zeit [min]	Ausb. [%]	Schmp. [°C]
<u>14</u>	<u>135b</u>	30	48	169-70
<u>47</u>	<u>133b</u>	30	76	141-3
<u>67</u>	<u>68b</u>	50	59	90-5
<u>119</u>	<u>144b</u>	60	72	115-7

6-Acetoxy-2,5,6-triphenyl-3E,5Z-hexadien-(3,5)-säure-dimethyl-
amid 135b:

Das verbleibende Öl wird durch Anreiben mit Äthanol kristallin,
man isoliert 202 mg 135b:

$C_{28}H_{27}NO_3$ (425.53) Ber. C 79.03 H 6.40 N 3.29
Gef. C 79.16 H 6.48 N 3.30

IR(KBr): 1755(CO,Acetat), 1644 cm^{-1} (CO,Amid). - MS(25 eV): m/e=
425(8%,M⁺), 383(100%), 311(47%), 163(37%), 105(35%).

6-Acetoxy-2,3,6-triphenyl-3E,5E-hexadien-(3,5)-säure-dimethyl-
amid 133b:

Durch Anreiben mit Methanol erhält man 256 mg 133b.

$C_{28}H_{27}NO_3$ (425.53) Ber. C 79.03 H 6.40 N 3.29
Gef. C 78.90 H 6.52 N 3.26

IR(KBr): 1750(CO,Acetat), 1630 cm^{-1} (CO,Amid).

6-i-Propoxy-2,5,6-triphenyl-3Z,5Z-hexadien-(3,5)-säure-dimethyl-
amid 68b:

Durch Anreiben mit Äthanol/Wasser erhält man aus den im Gemisch vorliegenden isomeren Amiden (80.5% 68b neben 19.5% 68a laut NMR-Spektrum) 200 mg 68b kristallin, das sich als identisch mit dem auf thermischen Wege erzeugten Amid erweist.

6-Acetoxy-6-phenyl-3Z,5E-hexadien-(3,5)-säure-dimethylamid 144b:

Der ölige Rückstand wird mit $CHCl_3$ /Äthanol kristallisiert.

$C_{16}H_{19}NO_3$ (273.18) Ber. C 70.31 H 7.01 N 5.12
Gef. C 70.32 H 7.12 N 5.22

IR(KBr): 1749(CO,Acetat), 1644-5 cm^{-1} (CO,Amid). - 1H -NMR($CDCl_3$): Phenyl-H um 7.4(m,5), Vinyl-H 5.5 - 6.6(m,3), CH_2 3.29(dd,2; J=8Hz, J=1Hz), NCH_3 2.99(s,3) und 3.09(s,3), CH_3 2.19(s,3). - (C_6D_6): Phenyl-H 6.9 - 7.6(m,5), Vinyl-H 5.8 - 6.8(m,3), CH_2 2.98(dd,2; J=8Hz, J=1Hz), NCH_3 2.28(s,3) und 2.68(s,3), CH_3 1.77(s,3). - MS(25 eV): m/e= 273(27%, M^+), 231(89%), 159(24%), 126(100%), 105(21%), 87(88%).

21. Belichtung von primär gebildeten Estern und Amiden

Allgemeine Vorschrift:

0.09 mmol Ester bzw. Amid werden in 0.5 ml deuteriertem Lösungsmittel gelöst und im NMR-Röhrchen bei Raumtemp. belichtet (Hg-Hochdruckbrenner TQ 150, Hanau). In Abhängigkeit von der Zeit bestimmt man die relativen Mengen der isomeren Ester bzw. Amide aus dem NMR-Spektrum durch Integration der entsprechenden Methylresonanzsignale. Nach den angegebenen Belichtungszeiten liegen

die Isomerenpaare im Gleichgewicht vor.

Ausgangs- produkt	Produktgemisch		Belichtungs- dauer [min]	Lösungs- mittel
<u>61b</u>	57% <u>61b</u>	43% <u>61a</u>	40	C_6D_6
<u>63b</u>	71% <u>63b</u>	29% <u>63a</u>	180	C_6D_6
<u>65b</u>	81% <u>65b</u>	13% <u>65c</u>	50 a)	$CDCl_3$
<u>68b</u>	45% <u>68b</u>	55% <u>68a</u>	90	C_6D_6
<u>135b</u>	64% <u>135b</u>	36% <u>135a</u>	60	C_6D_6
<u>137b</u>	37% <u>137b</u>	63% <u>137a</u>	40	C_6D_6

a) Kein Photoisomerisierungs-Gleichgewicht; eine dritte Komponente, möglicherweise 65a, wird ebenfalls beobachtet.

22. Belichtung von o-Chinolderivaten in Trifluoräthanol

Allgemeine Vorschrift:

Eine vorgegebene Menge o-Chinolderivat wird in einem 250 ml-Solidex-Dreihalskolben in 25 ml Trifluoräthanol gelöst und unter Rühren im Reinststickstoffstrom eine bestimmte Zeit bei Raumtemp. belichtet (2 Hg-Hochdruckbrenner TQ 150, Hanau). Anschließend wird das Lösungsmittel i.Vak. abgedampft und der ölige Rückstand mit $CDCl_3$ aufgenommen. Die Zusammensetzung des Produktgemisches wird NMR-spektroskopisch durch Integration der entsprechenden Methylresonanzsignale bestimmt.

o-Chinol- derivat	Menge [mmol]	Produktgemisch		Belichtungs- zeit [min]
<u>14</u>	0.16	100% <u>14</u>		180
<u>119</u>	0.88	7.5% <u>119</u>	92.5% <u>131b</u>	60
<u>120</u>	0.10	100% <u>120</u>		180
<u>122</u>	0.10	100% <u>122</u>		180

6-Acetoxy-6-phenyl-hexadien-(3,5)-säure-trifluoräthylester 131b:

IR(KBr): 1747-65(CO, Acetat und Ester). - $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: Phenyl-H 7.5(m,5), Vinyl-H 5.40 - 6.60(m,3), OCH_2 4.55(q,2; $J=8\text{Hz}$), CH_2 3.40(dd,2; $J=8\text{Hz}$, $J=1.5\text{Hz}$), CH_3 2.19(s,3). - MS(70 eV): $m/e = 328(5\%, \text{M}^+)$, 286(97%), 144(100%).

23. Spektroskopische Verfolgung der endo-exo-Bicyclus-Isomerisierung von $\underline{\underline{40A}}$ zu $\underline{\underline{40B}}$

a. 5 ml einer 10^{-4} molaren Lösung von $\underline{\underline{40A}}$ in Toluol, abs. werden in einem Halbmikroreagenzglas 5 min bei -78°C belichtet (Hg-Hochdruckbrenner TQ 150, Hanau). Beim Erwärmen der Probe auf Raumtemp. wird eine sehr schwache Gelbfärbung sichtbar. Die belichtete Lösung wird gegen eine Probe der unbelichteten Lösung UV-spektroskopisch vermessen. Das langwellige Maximum (λ_{max} 389 nm) ist identisch mit der langwelligen Absorption einer Vergleichslösung von o-Chinoläther $\underline{\underline{67}}$ in Toluol.

b. Belichtung von $\underline{\underline{40A}}$ bei -78°C und bei 21°C im NMR-Röhrchen:

25 mg $\underline{\underline{40A}}$ werden in 0.5 ml Toluol- d_8 gelöst und bei -78°C bzw. 21°C im NMR-Röhrchen unter Reinststickstoff 20 min belichtet (Hg-Hochdruckbrenner TQ 150, Hanau). Man bestimmt die relative Menge an Ausgangsverbindung und Folgeprodukten aus dem NMR-Spektrum durch Integration der entsprechenden Methylnresonanzsignale.

Temp. [$^\circ\text{C}$]	Belichtungs- zeit [min]	Substanzgemisch $\underline{\underline{40A}}$ $\underline{\underline{40B}}$		Färbung
-78	0	88.5	11.5	farblos
-78	20	88.0	12.0	schwach gelblich
21	0	88.0	12.0	farblos
21	20	68.0	32.0	farblos

24. Zeitliche Verfolgung der photochemischen Umlagerung

von Cyclohexadienonen und Bicyclohexenonen in Benzol-d₆

Allgemeine Vorschrift:

0.08 mmol Ausgangsverbindung werden in 0.5 ml Benzol-d₆ gelöst und im NMR-Röhrchen bei 10 - 15°C belichtet (Hg-Hochdruckbrenner TQ 150, Hanau). Nach verschiedenen Zeiten bestimmt man die relative Menge an Ausgangsverbindung und photochemischen Folgeprodukten aus den NMR-Spektren durch Integration der entsprechenden Methylresonanzsignale.

Belichtungs- zeit [min]	Ausgangs- verbindung	Produktzusammensetzung [%]			
		<u>37</u> ==	<u>38A</u> ===	<u>38B</u> ===	<u>121</u> ===
0	100		0	0	0
20	54.2		28.9	16.8	0
40	39.2		38.4	18.8	3.6
60	29.1		42.1	19.8	9.0
		<u>121</u> ===		<u>38B</u> ===	
0	100			0	
120	84			16	
225	73			27	
315	64			36	
465	50			50	
525	45			52 ^{a)}	
		<u>39</u> ==	<u>40A</u> ===	<u>40B</u> ===	<u>85</u> == ^{b)}
0	100		0	0	0
3	82		12	6	0
11	68.5		21.5	10	0
24	48		35	17	0
46	28		44	24	4

a, b) siehe Seite 151

Belichtungs- zeit [min]	Ausgangs- verbindung	Produktzusammensetzung [%]		
		<u>40A</u>	<u>40B</u>	<u>85</u> ^{b)}
0	92.5		7.5	0
3	88		12	0
11	81.5		18.5	0
24	65		25	10
46	49		31.5	19.5
61	39		33	28
	<u>40B</u>	<u>84 bzw 85</u>		sek. Photoprod.
		<u>84</u>	<u>85</u>	
0	100	0		0
3	97	3		0
18	75.5	19.5		5
33	60	30		10
46	48	40.5		11.5
61	39	45		16
76	32	50		18
	<u>67</u>	<u>40B</u>	<u>85</u> ^{b)}	
			<u>85</u>	
0	100	0	0	
10	23	77	0	
20	0	84	16	
30	0	74	26	
	<u>44</u>	<u>45B</u>	<u>98</u>	<u>102</u>
0	100	0	0	0
15	55	39	6	0
30	29	51.5	17	2.5
45	7	43.5	42.5	7

b) siehe Seite 151

Belichtungs- zeit [min]	Ausgangs- verbindung	Produktzusammensetzung [%]			
	<u>45B</u>		<u>98</u>	<u>102</u>	
0	100		0	0	
15	74		23	3	
30	34.5		58.5	7	
45	11		80	9	
	<u>48B</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>93</u>	<u>88</u>
0	100	0	0	0	0
5	52.2	21.3	26.5	0	0
10	26.6	31.6	33.8	4.9	3.3
15	24.5	31.9	34.5	5.5	3.6
20	22.5	32.4	34.7	5.7	4.7
30	19.3	33.6	34.3	7.5	5.3
60	0	35.9	44.5	11.7	7.5

a) die fehlenden 3% sind einem entstehenden phenolischen Folge-
produkt zuzuordnen; b) zusammen mit sekundärem Photoprodukt.

25. Anwendung von Shift-Reagenz $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ bei Amid-Isomerengemischen

36.25 mg Hexadiensäureamid 135b werden in 1 ml CDCl_3 gelöst und
im NMR-Röhrchen belichtet, bis ein Isomerengemisch von 28:72
der Amide 135a und 135b vorliegt. Zu der Lösung werden unter-
schiedliche Mengen $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ gegeben und nach vollständiger Auf-
lösung NMR-spektroskopisch vermessen.

$\text{Eu}(\text{DPM})_3$ -Zusatz [mg] = 5.00, 10.78, 15.53, 22.63 und 30.14.

Literaturverzeichnis

- 1) a) H.E.Zimmerman, Angew.Chem. 81, 45(1969); Angew.Chem. Intern.Ed.English 8, 1(1969).
b) H.E.Zimmerman und G.A.Epling, J.Amer.Chem.Soc. 94, 7806(1972).
- 2) P.J.Kropp in O.L.Chapman (Her.): Organic Photochemistry, Bd. 1, S. 1, Marcel Dekker Inc., New York, N.Y., 1967.
- 3) Über außerdem entstehende Hexadiensäuren vergl. H.E.Zimmerman, R.Keese, J.Nasielski und J.S.Swenton, J.Amer.Chem.Soc. 88, 4895(1966).
- 4) J.S.Swenton, E.Saurborn, R.Srinivasan und F.I.Sonntag, J.Amer.Chem.Soc. 90, 2990(1968); vergl. J.S.Swenton, J.Chem. Educ. 46, 217(1969).
- 5) H.Perst, Tetrahedron Letters 1970, 4189.
- 6) H.Perst, Habilitationsschrift, Univ. Marburg 1972.
- 7) H.Perst, Tetrahedron Letters 1970, 3601.
- 8) H.E.Zimmerman und J.O.Grunewald, J.Amer.Chem.Soc. 89, 3353(1967).
- 9) K.Schaffner, Adv.Photochem. 4, 96(1966).
- 10) H.Dürr und P.Heitkämper, Liebigs Ann.Chem. 716, 212(1968).
- 11) H.Dürr, Tetrahedron Letters 1966, 5829.
- 12) W.Dannenbergh, Diplomarbeit, Univ. Marburg 1973.
- 13) A.Rieker und N.Zeller, Z.Naturforsch. 23b, 463(1968).
- 14) T.Matsuura und K.Ogura, J.Amer.Chem.Soc. 89, 3846(1967).
- 15) B.Miller und H.Margulies, J.Amer.Chem.Soc. 89, 1678(1967).
- 16) T.R.Rodgers und H.Hart, Tetrahedron Letters 1969, 4845.
- 17) a) G.Quinkert, Angew.Chem. 77, 229(1965); Angew.Chem. Intern.Ed.English 4, 211(1965).
b) G.Quinkert, Angew.Chem. 84, 1157(1972); Angew.Chem. Intern.Ed.English 11, 1072(1972).

- 18) G.Quinkert, Pure Appl.Chem. 33, 285(1973).
- 19) G.Quinkert, B.Bronstert, K.R.Schmieder, Angew.Chem. 84, 638 (1972); Angew.Chem.Intern.Ed.English 11, 637(1972).
- 20) D.H.R.Barton, Helv.Chim.Acta 42, 2605(1959).
- 21) D.H.R.Barton und G.Quinkert, Proc.Chem.Soc. 1958, 197.
- 22) D.H.R.Barton und G.Quinkert, J.Chem.Soc. 1960, 1.
- 23) O.L.Chapman und J.D.Lassila, J.Amer.Chem.Soc. 90, 2449(1968).
- 24) J.D.Hobson, M.M.AlHolly und J.R.Malpass, Chem.Comm. 764(1968).
- 25) J.Griffiths und H.Hart, J.Amer.Chem.Soc. 90, 3297(1968).
- 26) H.Perst und K.Dimroth, Tetrahedron 24, 5385(1968).
- 27) A.J.Waring, Österr. Chem.-Ztg. 68, 248(1967).
- 28) M.R.Morris und A.J.Waring, J.Chem.Soc. C 1971, 3269; Chem.Comm. 1969, 526.
- 29) H.Hart und A.J.Waring, Tetrahedron Letters 1965, 325.
- 30) H.Hart, P.M.Collins und A.J.Waring, J.Amer.Chem.Soc. 88, 1005(1966).
- 31) P.M.Collins und H.Hart, J.Chem.Soc C 1967, 895, 1197.
- 32) T.Matsuura und K.Ogura, Tetrahedron 24, 6157(1968).
- 33) D.Lemmer und H.Perst, Tetrahedron Letters 1972, 2735.
- 34) J.Griffiths und H.Hart, J.Amer.Chem.Soc. 90, 5296(1968).
- 35) a) W.Seifert, Diplomarbeit, Univ.Marburg 1971.
b) W.Seifert, Dissertation, Univ.Marburg 1974.
- 36) vergleiche: a) F.Wessely, L.Holzer, H.Vilesek, Mh.d.Chem. 83, 1253(1952); b) F.Wessely, J.Koltan und M.Metlesies, Mh.d.Chem. 85, 69(1954).
- 37) K.Dimroth, U.Thomas, W.Umbach, Chem.Ber. 100, 132(1967).
- 38) K.Dimroth, H.Perst, K.Schlömer, K.Worschech und K.H.Müller, Chem.Ber. 100, 629(1967).
- 39) K.Dimroth, F.Kalk, P.Sell und K.Schlömer, Liebigs Ann.Chem. 624, 51(1959).

- 40) K.Schlömer, Dissertation, Univ. Marburg 1959.
- 41) E.P.Kohler, H.M.Chadwell, Org.Synth.Coll. Vol.1, 78(1941).
- 42) M.Siemiatycki und R.Fugnitto, Bull.Soc.Chim.France 1961, 1, 538.
- 43) R.Lombard, J.P.Stephan, Bull.Soc.Chim.France (1958) 1458;
(1957) 1369.
- 44) K.Dimroth, A.Berndt und C.Reichardt, Org.Synth. 49, 114(1969).
- 45) K.Dimroth, C.Reichardt und K.Vogel, Org.Synth. 49, 121(1969).
- 46) W.Michel, Dissertation, Univ. Marburg 1961.
- 47) J.E.Baldwin und M.C.McDaniel, J.Amer.Chem.Soc. 90, 6118(1968).
- 48) A.J.Waring, M.R.Morris und M.M.Islam, J.Chem.Soc. C 1971, 3274.
- 49) H.D.Schminke, Dissertation, Univ. Marburg 1961.
- 50) A.Lüttringhaus und G.v.Sädf, Liebigs Ann.Chem. 542, 241(1939).
- 51) Übersicht vergl. A.J.Waring, Advan.Alicycl.Chem. 1, 129(1966).
- 52) B.Miller und H.Margulies, J.Amer.Chem.Soc. 84, 4527(1962).
- 53) D.I.Schuster, K.V.Prabhu, S.Adcock, J.v.d.Veen und H.Fujiwara,
J.Amer.Chem.Soc. 93, 1557(1971).
- 54) W.J.Seifert, H.Perst und W.Dannenberg, Tetrahedron Letters
1973, 4999.
- 55) G.Wittig, Accounts Chem.Res. 7, 6(1974).
- 56) H.E.Zimmerman und R.L.Morse, J.Amer.Chem.Soc. 90, 954(1968).
- 57) F.Vögtle und P.Neumann, Angew.Chem. 84, 75(1972).
- 58) H.D.Martin, Chem.Ber. 107, 477(1974).
- 59) W.Dannenberg, D.Lemmer, H.Perst, W.J.Seifert und V.Weißkopf,
Veröffentl. in Vorbereitung.
- 60) T.M.Brennan und R.K.Hill, J.Amer.Chem.Soc. 90, 5614(1968).
- 61) a) D.Lemmer, Diplomarbeit, Univ. Marburg 1971.
b) D.Lemmer, Dissertation, Univ. Marburg 1975.
- 62) J.P.LeRoux, G.Letertre, P.L.Desbene und J.J.Basselier,
Bull.Soc.Chim.France 1971, 4059.
- 63) J.F.Biellman und M.P.Goeldner, Tetrahedron 27, 2957(1971).
- 64) vergl. auch Th.Eicher und S.Böhm, Chem.Ber. 107, 2186, 2215,
2238(1974).

- 65) R.Huisgen, Angew.Chem. 82, 783(1970); Angew.Chem.Intern. Ed.English 9, 751(1970).
- 66) R.Hoffmann, Tetrahedron Letters 1970, 2907.
- 67) H.Günther, Tetrahedron Letters 1970, 5173.
- 68) W.Saenger, CH.Schwalbe, K.Fellenberger und U.Schöllkopf, Chem.Ber. 106, 2883(1973).
- 69) a) E.Zbiral, F.Wessely und E.Lahrman, Mh.d.Chem.91, 331(1960).
b) E.Zbiral, F.Wessely und J.Jörg, Mh.d.Chem. 92, 654(1961).
c) E.Zbiral, O.Saiko und F.Wessely, Mh.d.Chem. 95, 512, 533 (1964). d) D.H.R.Barton, P.D.Magnus und M.J.Pearson, Chem. Commun. 1969, 550.
- 70) H.Dürr, P.Herbst, P.Heitkämper und H.Leismann, Chem.Ber. 107, 1835(1974).
- 71) W.Dannenberg, D.Lemmer und H.Perst, Tetrahedron Letters 1974, 2133.
- 72) W.Dannenberg und H.Perst, Liebigs Ann.Chem., in Vorbereitung.
- 73) K.Dimroth, C.Reichardt, T.Siepmann und F.Bohlmann, Liebigs Ann.Chem. 661, 1(1962).
- 74) K.Dimroth, C.Reichardt und A.Schweig, Liebigs Ann.Chem. 669, 95(1963).
- 75) K.Dimroth und C.Reichardt, Z.Analyt.Chem. 215, 344(1966).
- 76) J.E.Dubois, A.Bienvenüe, J.Chim.Physique 65, 1259(1968).
- 77) V.Weißkopf, Diplomarbeit, Univ. Marburg 1974; Dissertation in Vorbereitung.
- 78) D.I.Schuster und V.Y.Abraity, Chem.Comm. 1969, 419.
- 79) H.E.Zimmerman, A.Zweig, J.Amer.Chem.Soc. 83, 1196(1961).
- 80) W.Ried, W.Kunkel und A.Strätz, Liebigs Ann.Chem. 726, 69(1969).
- 81) H.Müller, v.Pechmann, Ber. Deut.Chem.Ges. 22, 2131(1889).
- 82) H.Meerwein in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, 4.Aufl., Bd.VI/3, Sauerstoffverbindungen I, S.308, Stuttgart 1965.

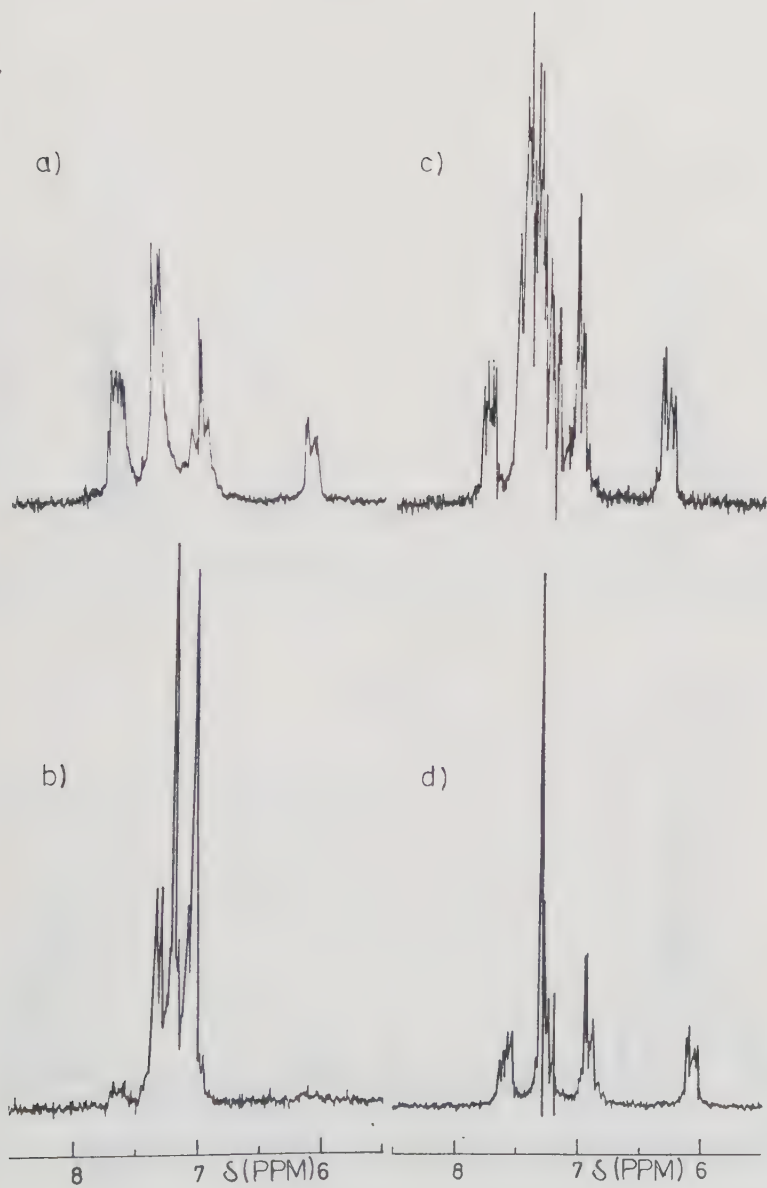
- 83) C.P.Heinrich, Dissertation, Univ. Marburg 1966.
- 84) K.Dimroth, P.Heinrich und K.Schromm, *Angew.Chem.* 77, 863(1965);
Angew.Chem.Intern.Ed.English 4, 873(1965).
- 85) H.Hofmann und P.Hofmann, *Chem.Ber.* 107, 2259(1974).
- 86) O.L.Chapman in *Adv. in Photochemistry*, Vol.1, 1963, London,
New York.
- 87) vergl. B.Eistert und A.Langbein, *Liebigs Ann.Chem.* 678, 78
(1964).
- 88) P.A.Leermakers, H.T.Thomas, L.D.Weis und F.C.James, *J.Amer.
Chem.Soc* 88, 5075(1966).
- 89) a) W.G.Dauben und J.Ipaktshi, *Fortschr.Chem.Forschung*,
im Druck.
b) W.G.Dauben, L.Salem, N.J.Turro, *Accounts Chem.Res.* 8, 41(1975)
- 90) S.S.Hixson, P.S.Mariano, H.E.Zimmerman, *Chem.Rev.* 5, 531(1973).
- 91) K.H.Müller, Dissertation, Univ. Marburg 1963.
- 92) F.W.Steuber und K.Dimroth, *Chem.Ber.* 99, 258(1966).
- 93) "Hoch-stereoselektiv" im Sinne der Definition bei K.Mislow,
Einführung in die Stereochemie, S. 117, Verlag Chemie, Wein-
heim, 1967.
- 94) G.Quinkert, B.Bronstert, P.Michaelis und U.Krüger, *Angew.Chem.*
82, 221(1970); *Angew.Chem.Intern.Ed.English* 9, 240(1970).
- 95) R.J.Bastiani, D.J.Hart und H.Hart, *Tetrahedron Letters* 1969, 4841.
- 96) a) W.Seifert und H.Perst, *Tetrahedron Letters* 1975, im Druck.
b) C.W.Spangler, *IUPAC-Symposium on Photochemistry* 1972, 197
und dort zitierte Literatur.
- 97) R.J.Bastiani, H.Hart, *J.Org.Chem.* 37, 2830(1972).
- 98) W.E.Stewart und T.H.Siddall, III, *Chem.Rev.* 70, 517(1970).
- 99) vergl. auch H.Kessler, *Angew.Chem.* 82, 237(1970); *Angew.Chem.
InternEd.English* 9, 219(1970).
- 100) K.Schwetlick, *Kinetische Methoden der Untersuchung von Reaktions-
mechanismen*, D.V.W., Berlin, 1971, S.289

- 101) R.Huisgen, R.Grashey, J.Sauer in S.Patai, The Chemistry of Alkenes; London 1964, S.918.
- 102) R.Sustmann, Tetrahedron Letters 1971, 2721.
- 103) R.Sustmann und R.Schubert, Angew.Chem. 84, 887(1972); Angew.Chem. Intern.Ed.English, 11, 840(1972).
- 104) G.J.Martin und M.L.Martin, Progress in NMR Spectroscopy 8, 163(1972).
- 105) R.E.Sievers, NMR Shift Reagents, N.Y. 1973.
- 106) H.E.Zimmerman, R.D.Rieke und J.R.Scheffer, J.Amer.Chem.Soc. 89, 2033(1967).
- 107) H.E.Zimmerman, K.G.Hancock und G.C.Lieke, J.Amer.Chem.Soc. 90, 4892(1968).
- 108) H.Halpaap, Chemiker Ztg. 89, 835(1965).
- 109) a) B.Eistert, Liebigs Ann.Chem. 678, 94(1963).
b) P.Yates, J.E.Hyre, J.Org.Chem. 27, 4101(1962).
- 110) W.Borsche, Ber.Deut.Chem.Ges. 32, 2935(1899).
- 111) H.Meerwein in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, 4.Aufl., Bd.VI/3, Sauerstoffverbindungen I, S.158(1965).
- 112) F.L.Benton und T.E.Dillon, J.Amer.Chem.Soc. 64, 1128(1942).

Spektrenanhang

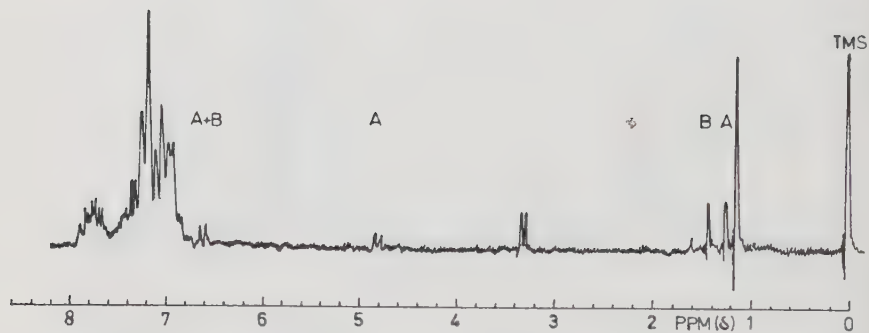
1. Vier Beispiele für die charakteristische Aufspaltung der Phenylprotonen im ^1H -NMR-Spektrum von Bicyclohexanon (in CDCl_3):
 - a) 6-exo-Acetoxy-1,3,6-triphenyl-bicyclo[3.1.0]hexanon-(2) 55B
 - b) 6-endo-Acetoxy-1,3,6-triphenyl-bicyclo[3.1.0]hexanon-(2) 51A
 - c) 6-exo-Benzyloxy-3,5,6-triphenyl-bicyclo[3.1.0]hexanon-(2) 58B
 - d) 6-exo-Acetoxy-3,6-diphenyl-bicyclo[3.1.0]hexanon-(2) 56B
2. Zwei Beispiele für photochemisch erzeugte ketonisierte Phenole aus exo-Acetoxy- bzw. Alkoxy-Bicyclen (in C_6D_6):
 - a) Ketontautomere 72 (A) und 73 (B) im Gemisch mit dem im Überschuß vorliegenden Ausgangsbicyclus 12B nach 30 min Belichtung.
 - b) Ketontautomeres 84 (A) im Gemisch mit dem Ausgangsbicyclus 40B und den phenolischen Folgeprodukten nach 30 min Belichtung.
3. ^1H -NMR-Spektren von Ketenen und deren thermischen Isomerisierungsprodukten (in Toluol-d_8):
 - a) A: Keten 62b aus o-Chinolacetat 44 nach 30 min Belichtungszeit bei -78°C . - B: Isomerisierung des Ketens 62b nach weiteren 90 min Belichtungszeit bei -78°C .
 - b) Produktzusammensetzung der thermischen Isomerisierung des Ketens 62b bei Raumtemperatur.
4. ^1H -NMR-Spektren von Ketenen und deren thermischen Isomerisierungsprodukten (in Toluol-d_8):
 - a) A: Keten 124b aus o-Chinolacetat 119 nach 20 min Belichtungszeit bei -78°C . - B: Isomerisierung des Ketens 124b nach weiteren 60 min Belichtungszeit bei -78°C .
 - b) Produktzusammensetzung der thermischen Isomerisierung des Ketens 124b bei Raumtemperatur.

1.

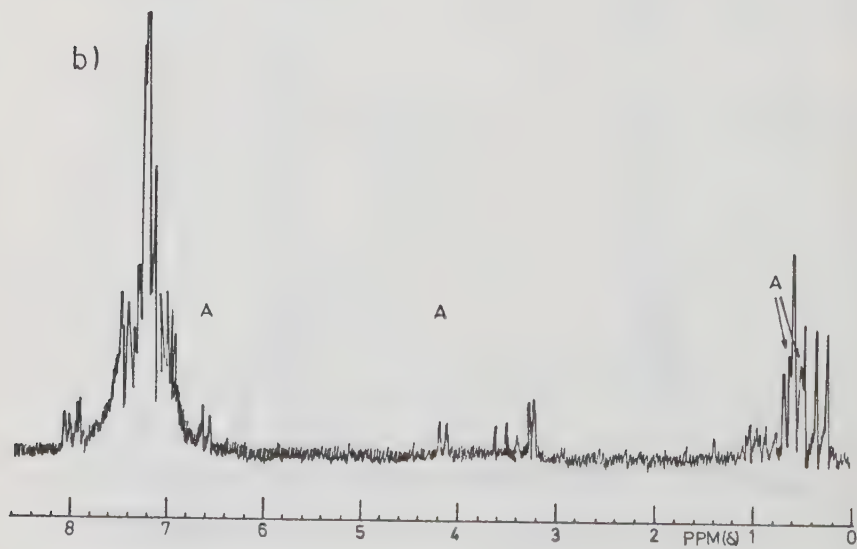


2.

a)

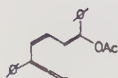


b)

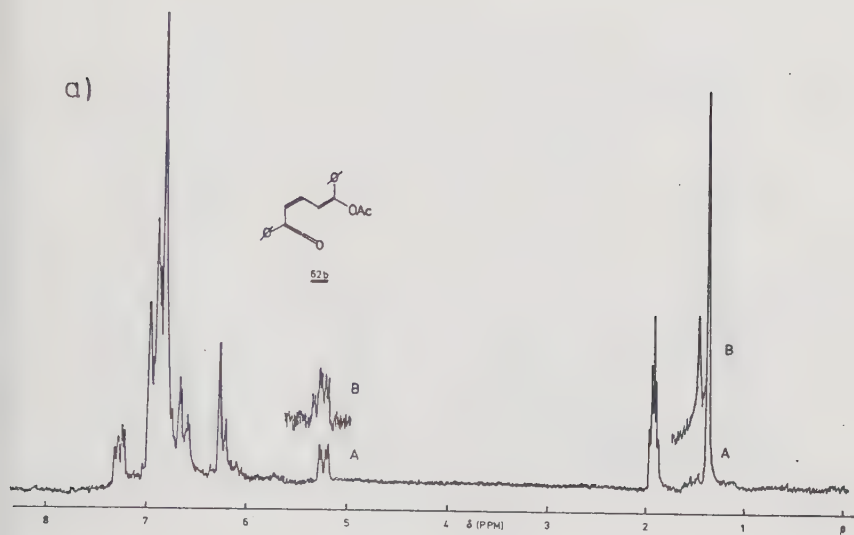


3.

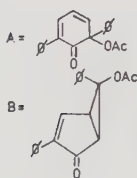
a)



52b



b)

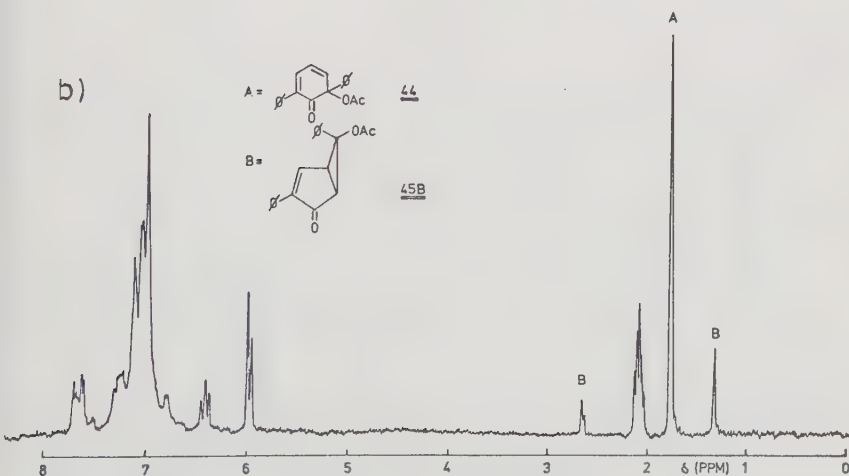


A =

44

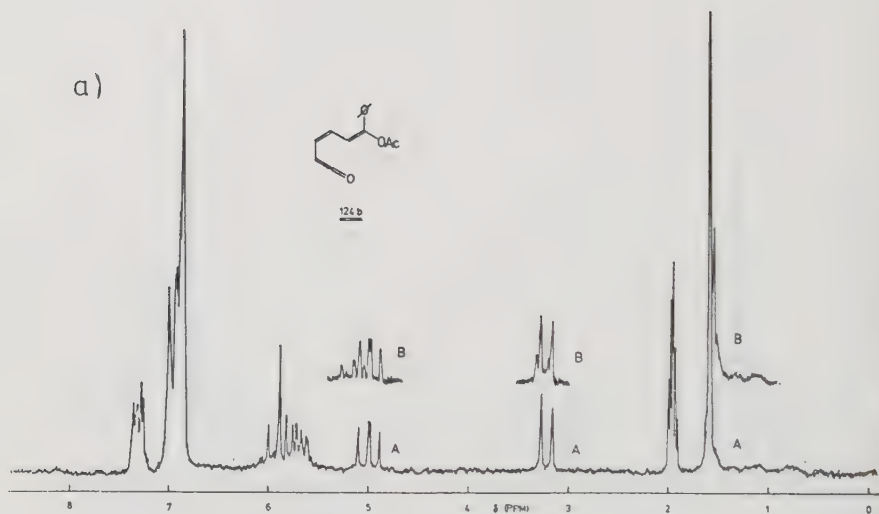
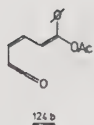
B =

45B

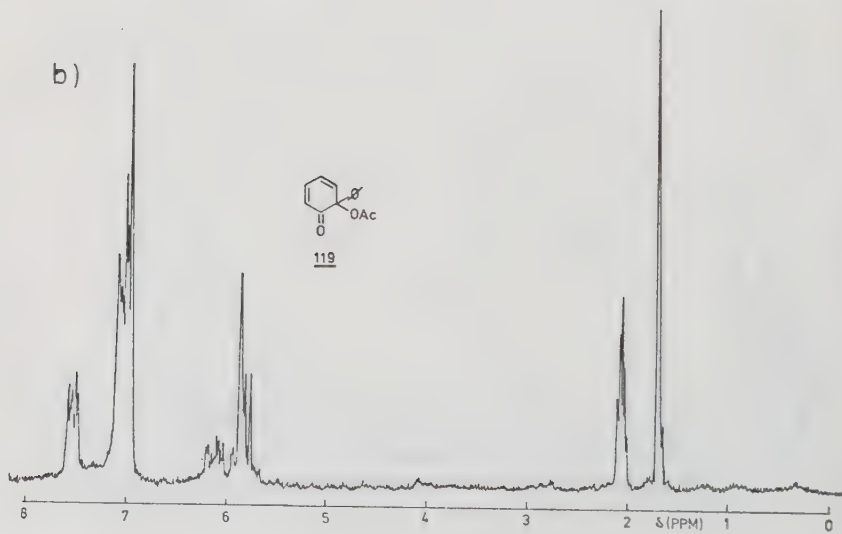
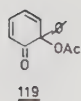


4.

a)



b)



Herrn Prof. Dr. H. Perst,

unter dessen Leitung diese Arbeit entstand, danke ich
für die wertvollen Anregungen und das in zahlreichen
Diskussionen gezeigte Interesse.

Den Mitarbeitern der Zentralen Einrichtungen des Fachbereichs
danke ich für ihre Hilfe. Der Studienstiftung des Deutschen
Volkes danke ich für ein Promotionsstipendium.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren:

Aurich, Bär, Berndt, Bock, Dehnicke, Dimroth, Försterling,
Hellner, R.W.Hoffmann, Kirmse, Klamberg, H.Kuhn, Madelung,
Mahr, Maier, Nöth, Perst, Pfeil, Reichardt, Ringsdorf,
G.Schmid, Stork, Schweig, Senger, Walcher, Werner.

Lebenslauf

Am 9. Mai 1944 wurde ich als Sohn des Versicherungsangestellten Helmut Dannenberg und seiner Ehefrau Anni, geb. Müller, in Goslar geboren.

1950 - 1954	Volksschule Goslar
1954 - 1960	Mittelschule Goslar
1.4.1960 - 30.9.1963	Chemielaboranten-Lehre bei den Unterharzer Ber- und Hüttenwerken GmbH in Oker/Harz
1.10.1963 - 31.3.1964	Chemielaborant bei der oben genannten Firma
1964 - 1966	Wehrdienst
1966 - 1968	Braunschweig-Kolleg
9.9.1968	Reifeprüfung
Okt. 1968 - Jan. 1973	Chemiestudium an der Philipps-Universität Marburg
6.5.1970	Diplomchemiker-Vorprüfung
17.4.1972	Diplomchemiker-Hauptprüfung

Die Diplomarbeit fertigte ich von Mai 1972 bis Jan. 1973 im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der Leitung von Herrn Prof.Dr.H.Perst an.

Unter seiner Leitung entstand auch die vorliegende Arbeit in der Zeit von Feb. 1973 bis Mai 1975.

Im Fachbereich Chemie war ich von Okt. 1970 bis Juli 1972 als stud. Tutor, anschließend bis Mai 1973 als wissenschaftl. Hilfskraft beschäftigt. Im WS 1974/75 bekleidete ich die Stelle eines grad. Tutors.

Seit meiner Aufnahme in die Studienstiftung des Deutschen Volkes im April 1973 erhalte ich ein Promotionsstipendium.

Ich bin seit 1971 verheiratet und habe ein Kind.

